

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة منتوري – قسنطينة

كلية العلوم الدقيقة
قسم الفيزياء

رقم الترتيب.....
الرقم التسلسلي.....

أطروحة مقدمة لنيل شهادة دكتوراه دولة
في فيزياء المادة الصلبة

فرع: أنصاف النواقل

من طرف: زاهي طكوك

بعنوان:

دراسة الخواص الضوئية و الكهربائية المرتبطة بالعيوب في الأكسيد ZnO. تأثير الهدرجة

بتاريخ: 18 / 11 / 2006

أمام لجنة المناقشة المكونة من :

الرئيس	عمر جمال	أستاذ التعليم العالي بجامعة منتوري – قسنطينة
المقرر	كمال قرقوري	أستاذ التعليم العالي بجامعة منتوري – قسنطينة
المتحنون:		
	محمد الصالح عيدة	أستاذ التعليم العالي بجامعة منتوري – قسنطينة
	عبد العزيز دغمان	أستاذ التعليم العالي بجامعة باجي مختار – عنابة
	عيسى بلقاسم بوزيدة	أستاذ التعليم العالي بجامعة الحاج لخضر – باتنة
	محجوب عبد الحكيم	أستاذ التعليم العالي بالمركز الجامعي – أم البواقي

الإهداء

إلى أمي و إلى أبي

الوالدان اللذان أحاطاني بالرعاية و الاهتمام
و قدما لي أئمن الهدايا
" رب ارحمهما كما ربياني صغيرا "

إلى زوجتي و إلى ولدي أحمد الأمين

إلى أخوتي و أخواتي
و جميع أهلي و أقاربي

إلى كل أصدقائي و أحبائي

أهدي ثمرة هذا الجهد

تشكرات

أنجز هذا العمل تحت إشراف الأستاذ كمال قرقوري أستاذ التعليم العالي و مدير مختبر فيزياء و كيمياء أنصاف النواقل بجامعة منتوري في قسنطينة، الذي اقترح موضوع هذا البحث و تابعه خلال مجمل مراحلها و لم يبخل علي بتوجيهه و تشجيعه، فقد لمست فيه روحا علمية عالية و تفان في العمل و تقديم يد العون، فليجد مني بالغ التقدير و حرارة الشكر.

أتوجه بشكل خاص بالشكر الجزيل للأستاذ عمر جمال أستاذ التعليم العالي بجامعة منتوري في قسنطينة على تفضله بقبول رئاسة لجنة المناقشة و الاهتمام الذي أولاه لهذا العمل و ملاحظاته القيمة، فقد فتح معي بابا للمناقشة ساهم بشكل كبير في إثراء هذا العمل.

أشكر جزيل الشكر الأستاذ محمد الصالح عيدة أستاذ التعليم العالي بجامعة منتوري في قسنطينة على مساعدته لي في إنجاز بعض القياسات الكهربائية بمخبر الشرائح الرقيقة و على تشريفه لي باهتمامه بهذا العمل و قبوله عضوية لجنة المناقشة، فقد استحضرت كفاءته لتتمين هذه الدراسة.

أشكر كثيرا أيضا السادة الأساتذة: عبد العزيز دغمان أستاذ التعليم العالي بجامعة باجي مختار في عنابة، و عيسى بلقاسم بوزيدة أستاذ التعليم العالي بجامعة الحاج لخضر في باتنة و محجوب عبد الحكيم أستاذ التعليم العالي بالمركز الجامعي في أم البواقي، أعضاء لجنة المناقشة الذين خصصوا بعضا من وقتهم الثمين لقراءة هذه الرسالة و المشاركة في المناقشة رغم التزاماتهم الكثيرة.

بعض من هذا العمل كان ثمرة تعاون في إطار ضيق مع مخبر فيزياء المادة الصلبة و نمو البلورات في Meudon بفرنسا، أشكر بالخصوص السيد مدير البحث Y. Marfaing الذي استقبلني في المختبر ووجدت منه كل ترحيب و عون. كما أشكر السادة J. P. Rivière و F. Jomard اللذين ساعداني في إنجاز هذا البحث. كما أشكر السيد Z. Teukam من نفس المختبر و الذي قدم لي يد العون في تحضير التماسات و إجراء بعض القياسات الكهربائية.

جزء من هذا العمل أيضا أنجز في مختبر معهد فيزياء و كيمياء المواد (IPCMS) بستراسبورغ في فرنسا كان ثمرة تعاون بين جامعة جيجل و هذا المختبر، أشكر بالخصوص السادة: F. Antonie و C. Demangeat، الأول على استقبالي لي و الثاني على مساعدته لي في إجراء

تجارب مطيافية Raman و التآلق الضوئي (PL). كما أشكر السيد هشام عباس من نفس المختبر و الذي ساعدني في إجراء تجارب مجهر القوة الذرية (AFM).

كما أجد نفسي ملزماً بتقديم شكري الجزيل للزملاء الأساتذة بجامعة جيجل اللذين لم يخلوا علي بمساعدتهم و نصحتهم و أخص بالذكر بريهي نور الدين، فرحات بوزرارة، عياد فيصل، بن عباس عبد الرحيم و غيرهم ممن ساهم من قريب أو من بعيد في السير الحسن لهذا العمل و لم يحضرنني اسمه في هذه اللحظة الهاربة.

المفهرس

صفحة

مقدمة عامة

1..... مقدمة عامة

الفصل الأول: الدراسة النظرية

- 1.1.I معلومات عامة 4
- 1.1.1.I البنية البلورية لأنصاف النواقل II-VI 4
- (أ) بنية كبريتيك الزنك (ZnS) 4
- (ب) البنية البلورية Wurtzite 6
- (ج) البنية من النوع NaCl 8
- 2.I خواص أكسيد الزنك ZnO 8
- 1.2.I الخواص البنيوية 8
- 2.2.I الخواص الضوئية و الكهربائية 11
- 1.2.2.I بنية الحزم الطاقية 11
- 2.2.2.I الخواص الكهربائية 14
- 3.2.2.I الخواص الضوئية 17
- 3.2.I الخواص الميكانيكية 19
- 4.2.I الخواص الحرارية 20
- (أ) التمدد الحراري 20
- (ب) الناقلية الحرارية 20
- (ج) الحرارة النوعية 21
- (د) درجة حرارة Debye 22
- 5.2.I الخواص الكهروإجهادية و السينوكهربائية 23
- 6.2.I الخواص المغناطيسية 23
- 3.I العيوب في الأكسيد ZnO 25
- 1.3.I العيوب النقطية 25
- 1.1.3.I العيوب الذاتية 25

25.....	2.1.3.I العيوب غير الذاتية
27.....	2.3.I الانخلاعات
27.....	1.2.3.I الانخلاعات في البنية Wurtzite
29.....	2.2.3.I الانخلاعات المثالية في البنية Wurtzite
30.....	3.2.3.I جمل الانزلاق في البنية Wurtzite
33.....	4.2.3.I الأثر الكهربائي للانخلاعات
33.....	5.2.3.I تأثير الانخلاع على الالتحام
34.....	4.I طرق تحضير الأكسيد ZnO
34.....	1.4.I طريقة التدفق (Flux)
34.....	2.4.I طريقة النقل في الطور البخاري (PVT)
35.....	3.4.I طريقة المصهور (Melt grown)
37.....	4.4.I الطريقة الهيدروحرارية (Hydrothermal)
37.....	5.I الهيدروجين في ZnO
37.....	1.5.I تأثير الهيدروجين على ZnO
40.....	2.5.I تقنيات إدخال الهيدروجين إلى ZnO
40.....	3.5.I تفاعل الهيدروجين مع السطوح القطبية
41.....	6.I تطعيم ZnO
42.....	7.I تطبيقات ZnO

الفصل الثاني: الطرق التجريبية و تقنيات القياس

44.....	1.II العينات و عملية التحضير
46.....	2.II تقنيات الدراسة
46.....	1.2.II التآلق المهبطي (Cathodoluminescence)
49.....	1.1.2.II التجربة المحققة على مجهر المسح الإلكتروني في النمط CL
51.....	2.1.2.II وصف الإشارة SEM-CL
51.....	2.2.II التآلق الضوئي (Photoluminescence)
53.....	(أ) المثارات الحرة
54.....	(ب) المثارات المرتبطة
55.....	(ج) الإلكترونين الكوكبين في الطيف PL (D ₂)
56.....	(د) الانتقالات D-A و الارتداد الفونوني LO

56.....	3.2.II المطيافية Raman
59.....	4.2.II مجهر القوة الذرية
61.....	5.2.II القياسات الكهربائية
61.....	1.5.2.II التماسات الكهربائية على ZnO
61.....	(أ) التماس الأومي (Ohmique)
62.....	(ب) تماس تقويم (Schottky)
64.....	2.5.2.II تحضير التماسات
64.....	(أ) تماس Schottky
64.....	(ب) التماس الأومي (Ohmique)
66.....	3.5.2.II القياسات تيار - جهد
66.....	(1) دائرة القياس
66.....	(2) عبارة $I(V)$
66.....	(3) تعيين ϕ_b و n
68.....	4.5.2.II القياسات سعة - جهد
68.....	(1) مبدأ القياس
68.....	(2) دائرة القياس
68.....	(3) قياس تركيز الحاملات N_D
69.....	3.II التشويه اللدن للعينات
69.....	4.II الهدرجة
69.....	5.II التسخين السريع بالليزر

الفصل الثالث : النتائج و المناقشة

71.....	1.III المحور الأول: الخواص الضوئية
71.....	1.1.III تحليل التألق المهبطي (Cathodoluminescence)
71.....	1.1.1.III هندسة التشوه
75.....	2.1.1.III تأثير النقل على التشوه
89.....	3.1.1.III تأثير الهدرجة
98.....	2.1.III تحليل التألق الضوئي (Photoluminescence)

98.....	1.2.1.III عند 4.2°K
105.....	2.2.1.III عند درجة حرارة الغرفة (298 °K)
108.....	3.2.1.III تأثير القذف بالليزر
111.....	3.1.III مطيافية Raman
119.....	1.3.1.III تأثير القذف بالليزر
121.....	4.1.III مظهر سطح العينة
125.....	2.III المحور الثاني: الخواص الكهربائية
125.....	1.2.III قبل التشويه
128.....	2.2.III بعد التشويه
130.....	3.2.III تأثير الهدرجة
130.....	4.2.III تأثير التسخين السريع بالليزر
130.....	5.2.III المناقشة

الاستنتاج العام

133.....	الاستنتاج العام
136.....	المراجع

مقدمة عامة

مقدمة عامة

أكسيد الزنك (ZnO) نصف ناقل مركب ينتمي إلى العائلة II-VI، له بنية بلورية مستقرة سداسية من النوع Wurtzite، أعيد اكتشافه في السنوات الأخيرة برغم قدمه و تاريخه الطويل في التطبيقات. استقطب كثير من جهود البحث لما يتميز به من خصائص فريدة و مجالات تطبيقية متعددة. تكمن أهميته أساسا في كونه مادة ذات حزمة طاقة ممنوعة كبيرة و مباشرة ($E_g \sim 3.3$ eV عند 300K) و له طاقة ربط المثار الحر عالية (60 meV). فإضافة إلى إمكانية استعماله في تطبيقات مختلفة مثل: المركبات الكهروإجهادية، محساسات كيميائية، الخلايا الشمسية، الكواشف الضوئية و منها الكواشف فوق البنفسجية (UV)، المركبات (صمامات العبور مثلا) التي تعمل تحت استطاعات و ترددات عالية و في درجات حرارة مرتفعة، فإنه يعد بالكثير في مجال المركبات الباعثة للضوء مثل الثنائيات الباعثة للضوء (LEDs) و الثنائيات الليزرية (LDs) في مجال الطول الموجي القصير (الأزرق- فوق البنفسجي)، خصوصا بعد التقدم الكبير المحرز في تنمية مساند جيدة النوعية (يعتبر مسندا مثاليا بالنسبة لنصف الناقل GaN المستعمل بكثرة في إنتاج المركبات الإلكترونية) و كذلك قابلية تطعيمه للحصول على النوع [4-1] p.

في بعض التطبيقات في مجال الإلكترونيك الضوئي ينافس الأكسيد ZnO نصف الناقل الآخر GaN ذو الحزمة الممنوعة الكبيرة أيضا ($E_g \sim 3.4$ eV عند 300K) و المستعمل بشكل واسع في إنتاج المركبات الباعثة للضوء في المجال الأخضر، الأزرق- فوق البنفسجي و الأبيض. غير أن ZnO يتفوق على GaN في بعض الخواص ذات الأهمية البالغة. أبرز مزاياه هي إمكانية الحصول عليه سواء على شكل بلورات أحادية كبيرة الحجم نسبيا أو شرائح رقيقة ذواتا نوعية جيدة وحتى في درجات حرارة أدنى و بتقنيات متعددة، قد تكون بسيطة و قد تنعكس على تكلفة المركبات المرتكزة على ZnO، و أيضا طاقة ربط المثار الحر العالية مقارنة بـ 28 meV فقط لـ GaN و التي قد تؤدي إلى أثر ليزري ذو فعالية مرتكز على التحام هذا المثار حتى في درجات حرارة تتعدى درجة حرارة الغرفة. من ثم ظهر أن الأكسيد ZnO واعد أكثر من GaN كثنائي باعث للضوء في المجال UV من الطيف. إضافة إلى ذلك إمكانية استعمال ZnO في المركبات الإلكترونية على المستوي النانومتري و سلوكه الفيرومغناطيسي بعد تطعيمه بالمعادن الانتقالية، فقد وجد أن تطعيمه بالمنغنيز (Mn) يؤدي إلى ظهور الخاصية الفيرومغناطيسية فيه كما توقعته الحسابات النظرية و تأكد تجريبيا حديثا [5]. أيضا فإن تطعيم شرائح ZnO من النوع n بالفاناديوم (V) أدى إلى بلوغ درجة حرارة Curie قيمة تفوق درجة حرارة الغرفة [6]. لهذه الأسباب و أخرى يدرس الأكسيد ZnO بشكل واسع فهو الآن محل اهتمام كثير من مخابر و فرق البحث.

الأكسيد ZnO وحيد البلورة المنمى تحت شروط عادية من الضغط و دون تطعيمه هو من النوع n عادة. خصائصه الضوئية في المجال القريب من المنطقة فوق البنفسجية من الطيف (NUV) تتحكم بها

المثارات حتى عند درجة حرارة الغرفة، في حين تتحكم العيوب في باقي مجال الطيف بشكل عام. كثافة الانخلاعات في البلورات الأحادية عند تنميتها تكون عموما محصورة في المجال $(10^4 - 10^7) \text{ cm}^2$.

تلعب العيوب في أنصاف النواقل بشكل عام و في الأكسيد ZnO خصوصا دورا حرجا في تحديد الخواص الضوئية و الكهربائية له [7]، من خلال إدخال مستويات طاقة في الحزمة الممنوعة تساهم بشكل فعال سواء في مختلف الانتقالات الإلكترونية المشعة و بالتالي تؤثر في تألق المادة أو في تركيز حاملات الشحنة و كذا حركيتها و هو ما يؤثر في طبيعة النقل و أيضا مستواه.

التأثير الكبير للعيوب (النقطية، الانخلاعات) المتكونة خلال تنمية البلورة أو العمليات التي تليها على الخواص الضوئية و الكهربائية للبلورات يفرض تقصي آثارها على مختلف الخواص من أجل مراقبتها و التحكم بها إن أمكن و أيضا لتحسين الأداء الإلكتروني و الضوئي لنصف الناقل.

المعرفة الدقيقة لتأثيرات مختلف العيوب مثل الانخلاعات، العيوب النقطية الذاتية و الشوائب على الخواص الإلكترونية و الضوئية لـ ZnO ضرورية لنجاح استعماله في المركبات الإلكترونية. غالبا ما يبدي ZnO انبعاثا في المجال الأخضر من الطيف يعزى بشكل عام للعيوب (فراغات الأكسجين غالبا) بالرغم من أن أصل هذا الإرسال يظل مختلف حوله و هو محل بحث حتى الآن.

يمكن أن تتصرف الانخلاعات المنزلفة في كثير من أنصاف النواقل كمراكز التحام فعالة جدا و يمكن أن تكون عاملا قويا محددًا للخواص الضوئية و الكهربائية بالتأثير على زمن حياة الحاملات و فعاليتها الكوانتية الموافقة. فعلى سبيل المثال تتصرف الانخلاعات المدخلة إلى بلورة GaN بواسطة التشويه Vickers كمراكز التحام غير مشعة و ذات فعالية تخفض بشكل ملحوظ الانبعاث في المجال فوق البنفسجي من الطيف [8] و هو تأثير غير مرغوب فيه في المركبات التي تعمل في ذلك المجال من الطيف.

حتى الآن تعنى كثير من الأبحاث و خصوصا النظرية منها بخواص الانخلاعات التي تتكون في البلورة خلال عملية التنمية، أحيانا قد تكون متناقضة لأن الانخلاعات التي تتشكل في أثناء نمو البلورة قد تتفاعل مع العيوب النقطية الذاتية أو الشوائب و هذا يمكن أن يؤثر على خواص الانخلاعات ذاتها. لذلك من الضروري تقصي الخواص الذاتية للانخلاعات الحديثة النشأة.

التشويه اللدن Vickers طريقة جيدة لدراسة تأثير العيوب و خصوصا الانخلاعات على الخواص الضوئية و الكهربائية لـ ZnO فهو ينتج كثافة عالية من الانخلاعات الحديثة النشأة في البلورة. وعلى خلاف الانخلاعات القديمة التي تكونت في درجات حرارة عالية أثناء نمو البلورة فإن الانخلاعات الحديثة تتشكل في درجة حرارة أقل.

لأجل المساهمة في إبراز تأثير العيوب و خصوصا الممتدة منها على الخواص الضوئية والكهربائية
لأكسيد الزنك وحيد البلورة جاءت هذه الأطروحة التي قسمت إلى ثلاثة فصول.
في الفصل الأول يتم عرض مختلف خواص الأكسيد ZnO، العيوب فيه سواء النقطية أو الممتدة
(الانخلاعات) و تأثير الهيدروجين عليه و أيضا مختلف تطبيقاته خصوصا في مجال الإلكترونيك الضوئي.
يصف الفصل الثاني الطرق التجريبية المتبعة في الدراسة و مبادئ تقنيات القياس المستعملة في التحليل
بشيء من التفصيل كما يشتمل أيضا على بعض النتائج المحصل عليها من قبل باحثين آخرين.
يخص الفصل الثالث النتائج المحصل عليها و المناقشة على ضوء الدراسة المكتبية التي جمعت، و قد
قسم هذا الفصل بدوره إلى محورين الأول يعنى بالخواص الضوئية فيما يعنى المحور الثاني بالخواص
الكهربائية.

في الأخير يختتم هذا العمل باستنتاج عام عبارة عن حوصلة لما قمنا به و أهم النتائج التي توصلنا إليها
و الفائدة المرجوة من هذا البحث في المجال التطبيقي.

1.1.I معلومات عامة

1.1.I.1 البنية البلورية لأنصاف النواقل II-VI

تتبلور أنصاف النواقل المركبة $A^{II}B^{VI}$ المكونة من عناصر المجموعتين II و VI في الجدول الدوري للعناصر في إحدى ثلاث تركيبات مختلفة (شكل 1.I) التالية :

- البنية المكعبة لكبريتيك الزنك (ZnS).

- البنية السداسية من النوع Wurtzite.

- البنية المكعبة لكلوريد الصوديوم (NaCl).

(أ) بنية كبريتيك الزنك (ZnS)

تتكون هذه البنية من شبكتين فرعيتين مكعب ممرکز الوجوه (cfc) متداخلتين. إحدى الشبكتين المكونة من الذرات A (B) منزاحة على طول القطر الفضائي للخلية المكعبة (a) للشبكة الأخرى (A) بمقدار ربع هذا القطر. تناظرها F-43m. يمثل الشكل 1.I.1 (أ) الخلية الأولية للبنية ZnS حيث مواقع الذرات هي:

$$A : (000), (0\frac{1}{2}\frac{1}{2}), (\frac{1}{2}0\frac{1}{2}), (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$$

$$B : (\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}), (\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}), (\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}), (\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4})$$

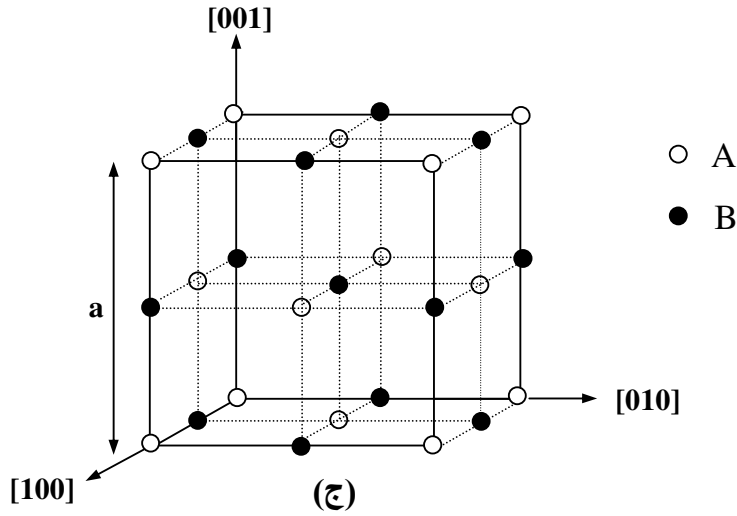
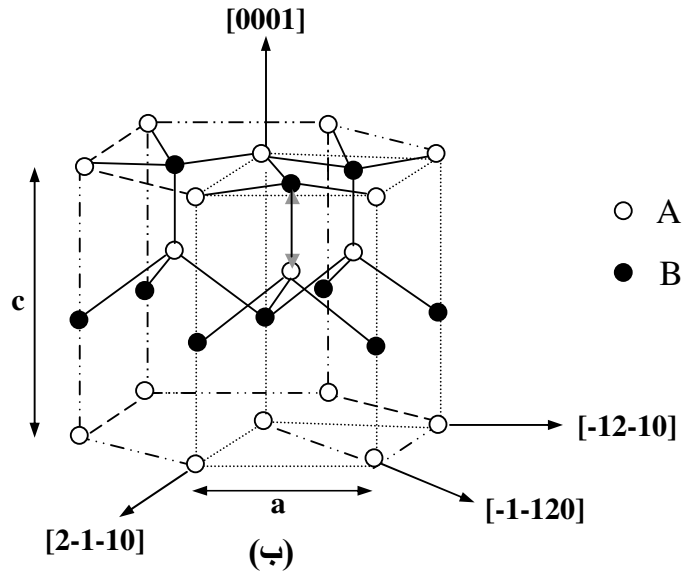
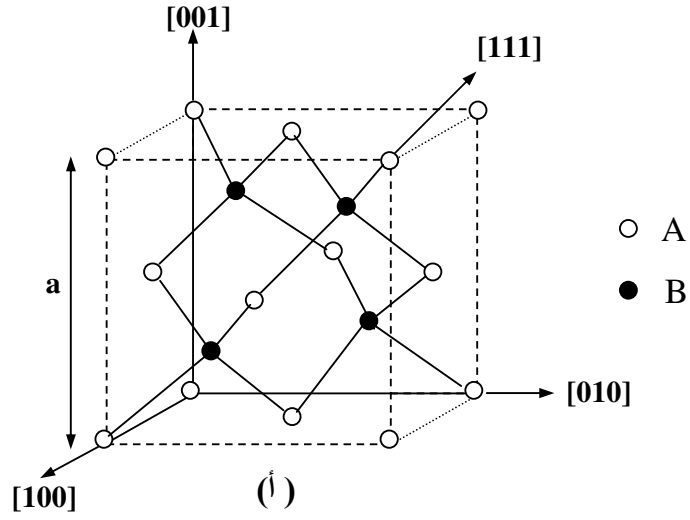
أشعة الانسحاب الأساسية هي:

$$\vec{a} = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)a, \vec{b} = (\frac{1}{2}0\frac{1}{2})a, \vec{c} = (0\frac{1}{2}\frac{1}{2})a$$

كل ذرة (B)A تقع في مركز رباعي مثلثات منتظم مكون من ذرات (A)B، المسافة بينها $\frac{\sqrt{3}a}{4}$ ، حيث

a ثابت الشبكة. هذا المحيط تفرضه طبيعة الروابط التكافئية القوية والتي تقود إلى حالة التهجين sp^3 كما في نصف الناقل CdTe. كل ذرة (B)A محاطة باثنتي عشرة ذرة من نفس النوع تشكل الجوار الأقرب من الدرجة الثانية بمسافة $\frac{a}{\sqrt{2}}$. تتميز هذه البنية بخصوصية مهمة هي عدم وجود مركز تناظر انعكاسي. نميز في هذه

التركيبية البلورية:



الشكل 1.I: مختلف البنى البلورية في العائلة II-VI
 (أ) المكعبة ZnS
 (ب) السداسية Wurtzite
 (ج) المكعبة NaCl

- أوجه قطبية تحتوي على ذرات A أو B فقط. على طول المحور $\langle 111 \rangle$ نجد الطبقات A-B-A-..... (أو الرباعيات AB_4). نتيجة لذلك تتميز البلورات من النوع ZnS بخاصية القطبية. تؤدي قطبية البنية البلورية إلى لا تماثل مناحي واضح للخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمواد.
- أوجه لا قطبية تحتوي على ذرات من كلا النوعين بكميات متساوية.

(ب) البنية البلورية Wurtzite

يمثل الشكل 1.I.1 (ب) الخلية الأولية للبنية البلورية من النوع Wurtzite. تتكون الخلية الأولية من جزيئين AB، حيث مواقع الذرات هي:

$$A : (000), \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}\right)$$

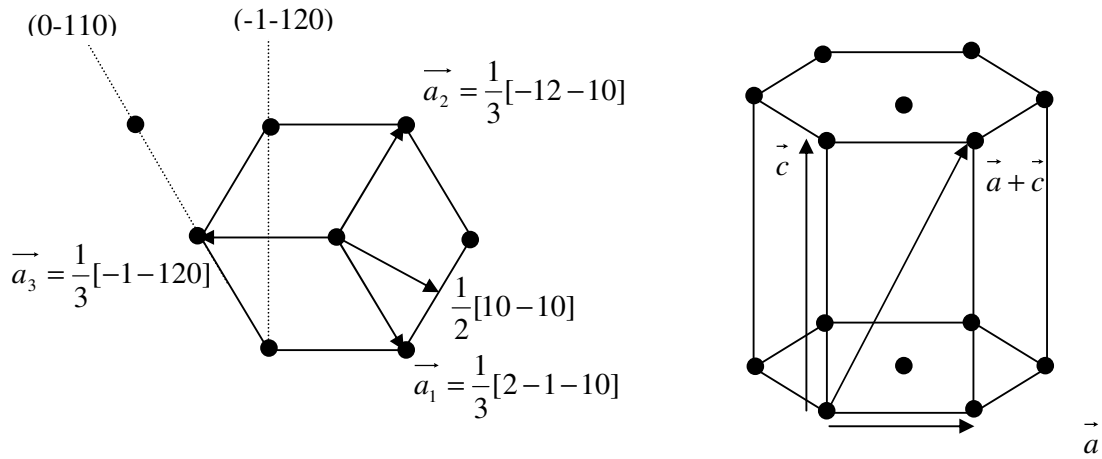
$$B : (00u), \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} + u\right), \quad u = \frac{3}{8}$$

البنية البلورية Wurtzite سداسية. بالنتيجة هناك ثابتين للشبكة a و c. تناظرها هو $P6_3mc$ (P تعني أساسية، 6_3 تعني تكرار بالدوران بـ 60° و انسحاب بـ $c/2$ ، mc تعني أن احد مستويات التناظر يستبدل بمستوي انزلاق مواز للمحور c) أو C_{6v}^4 . أشعة الأساس للخلية الأساسية هي:

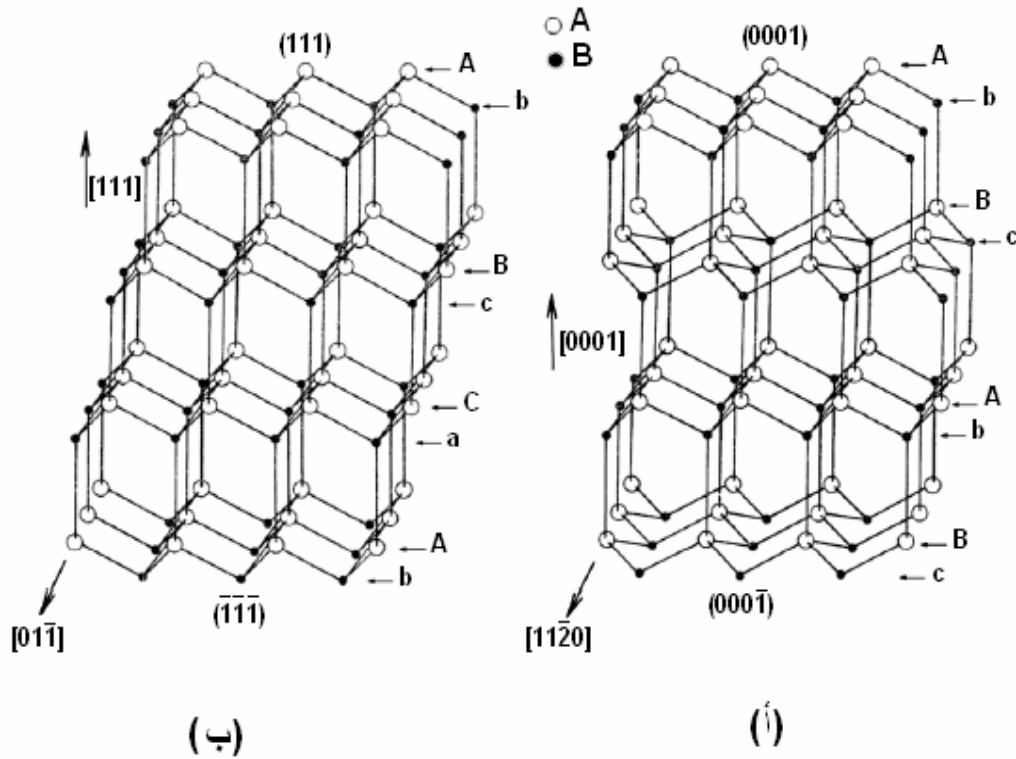
$$\vec{a}_1 = \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)a, \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)a, \quad \vec{c} = \left(0, 0, \frac{c}{a}\right)a$$

الخلية الأولية في البلورات السداسية عبارة عن موشور حرفا قاعدته متساويان بطول a الزاوية بينهما 120° ، ارتفاع الموشور يرمز له بـ c. من المفيد في هذا النوع من البلورات استعمال ترميز بأربع قرائن (hkil) مرتبطة بالأشعة $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3, \vec{c}$ و الممثلة في الشكل 2.I.1. يجب أن تحقق القرائن المساواة $h+k+i=0$. يكون الاتجاه [hkil] مواز للشعاع $\vec{u} = h\vec{a}_1 + k\vec{a}_2 + i\vec{a}_3 + l\vec{c}$. المستوي الذي يقطع المحاور $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3, \vec{c}$ على التوالي في $\frac{1}{h}, \frac{1}{i}, \frac{1}{k}, \frac{1}{l}$ يرمز له بـ (hkil). المستوي (hkil) عمودي على الاتجاه $\left[hki \frac{3}{2} \left(\frac{a}{c}\right)^2 l\right]$. يرمز لعائلة من الاتجاهات بالرمز $\langle hkil \rangle$. على سبيل المثال نستعمل الترميز $\langle 11-20 \rangle$ للحديث عن الاتجاهات الثلاثة المتكافئة [11-20]، [1-210]، [2-1-10]. يرمز لعائلة المستويات بين حاضنتين بالشكل {hkil}.

يمكن اعتبار البنية السداسية من النوع Wurtzite كشبكتين فرعيتين سداسي متراص (hc) متداخلتين. إحدى الشبكتين المكونة من الذرات A(B) منزاحة على طول المحور c بمقدار $\frac{3}{8}$ من ارتفاع الخلية $\left(\frac{3}{8}c\right)$.



الشكل 2.1. الموشور السداسي الممثل للبنية Wurtzite.



الشكل 3.1. تكديس الذرات وفق الاتجاهين:

(أ) $[0001]$ في البنية Wurtzite (ب) $[111]$ في البنية (ZnS).

هذا التكديس يحدث ما يسمى بالقطبية. بالتالي يمتلك المحور [0001] في الشبكة السداسية من النوع Wurtzite ميزة قطبية. في هذه البنية تقع كل ذرة A(B) في مركز رباعي مثلثات محاطة بأربعة ذرات B(A) تقع في الزوايا الركنية للرباعي. إحداها تبعد بمسافة uc و الثلاثة الباقية تبعد بـ $\left[\frac{1}{3}a^2 + c^2\left(u - \frac{1}{4}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}$. الزاوية بين الروابط تساوي 109.5° مثل شبكة كبريتيك الزنك. كل ذرة محاطة باثنتي عشرة ذرة من نفس النوع مشكلة الجوار الأقرب من الدرجة الثانية، لكن هندسة هذا الجوار مختلفة عما هي عليه في بنية كبريتيك الزنك. كنتيجة لتكون المحور القطبي الفريد فإنه بإمكان البلورات السداسية من النوع Wurtzite أن تبدي خواص الكهروإجهادية (piézoélectricité) و الكهروناارية (pyroélectricité). يلخص الشكل 3.I أوجه التشابه و الاختلاف في تكديس الذرات وفق الاتجاهين [111] و [0001] في البنيتين: كبريتيك الزنك و السداسية من النوع Wurtzite.

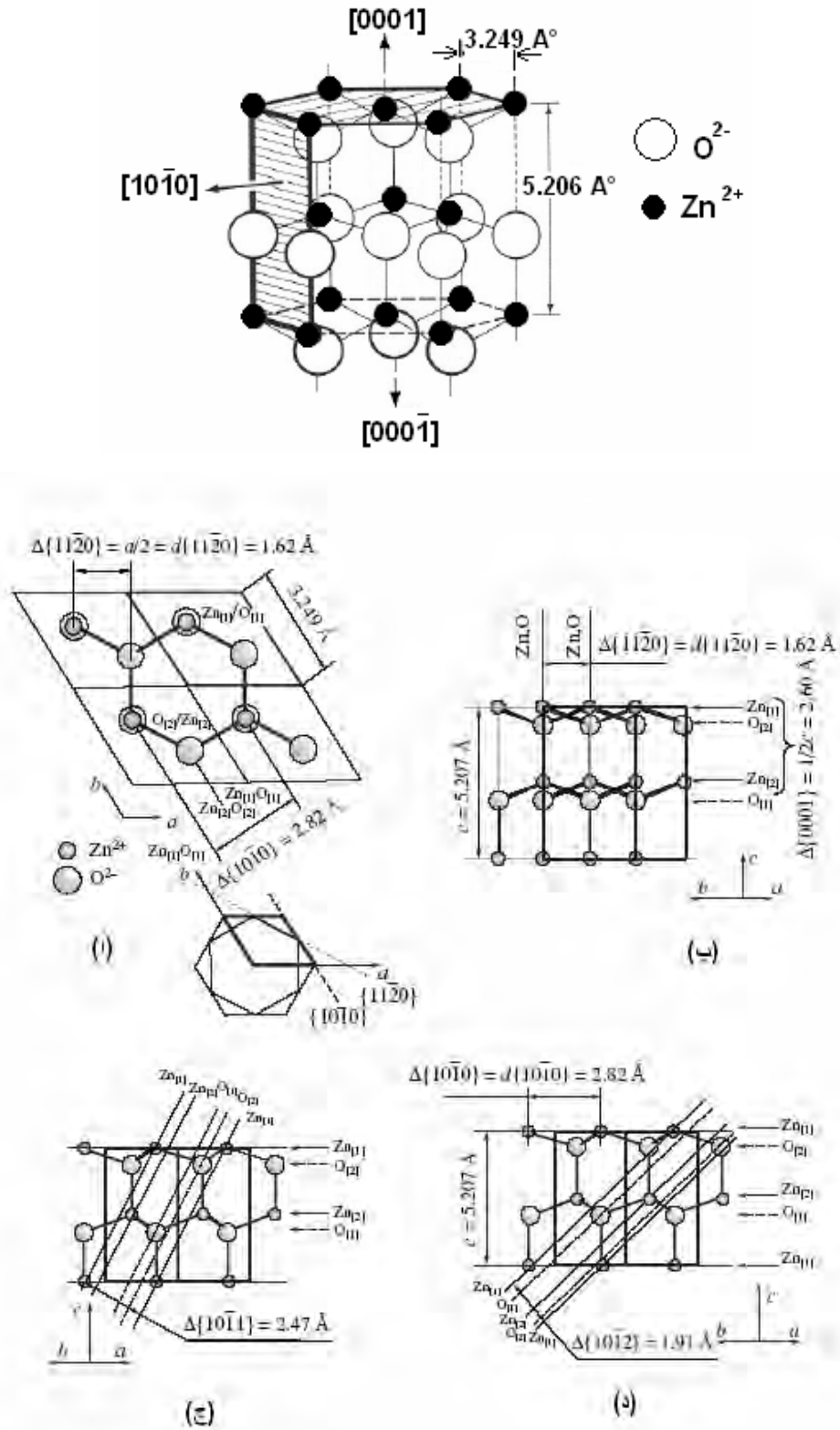
(ج) البنية من النوع NaCl

في هذه البنية عدد الجوار الأقرب للذرات A و B هو 6 بدل 4 في البنيتين أعلاه. تتكون البنية من النوع NaCl من شبكتين فرعيتين مكعب ممرکز الوجوه (cfc) من الذرات A و من الذرات B منزاحتان بـ $\frac{a}{2}$ باتجاه حرف المكعب (الشكل 1.I.ج). تحتوي الخلية العنصرية على أربع قواعد AB. تناظرها هو $Fm\bar{3}m$.

2.I. خواص أكسيد الزنك (ZnO)

1.2.I. الخواص البنيوية

ينتمي أكسيد الزنك ZnO إلى عائلة أنصاف النواقل II-VI. بإمكانه أن يظهر في ثلاثة بني بلورية: السداسية من النوع Wurtzite، المكعبة من النوع كبريتيك الزنك (ZnS) و المكعبة من النوع NaCl. حسب حسابات طاقة الربط للحالة الأساسية لـ ZnO فإن البنية السداسية Wurtzite هي الأكثر استقراراً من الناحية الترموديناميكية [9]. في الظروف العادية يتبلور ZnO بالشكل السداسي من النوع Wurtzite. تشكل ذرات الزنك (Zn) تكديساً بشكل سداسي متراص (hc)، فيما تحتل ذرات الأكسجين المواقع الانغراسية الرباعية للزنك، أو العكس. تحتوي كل خلية أولية على وحدتين ZnO: كاتيونين Zn و أنيونين O. التوضع المتناوب لذرات الزنك و الأكسجين يعطي لـ ZnO خاصية القطبية على طول المحور [0001].



الشكل I-4. البنية البلورية السداسية من نوع Wurtzite لـ (ZnO) مع المساقط على بعض المستويات : (أ) على المستوى (0001)، (ب) على المستوى (1010) (ج) على المستوى (11-20)، (د) على المستوى (11-20).

يرمز للمستويات (0001) التي تحوي الذرات Zn^{2+} بالمستويات (0001) و التي تحوي الذرات O^{2-} بالمستويات (000-1). نتيجة لذلك تكون الخواص الفيزيائية والكيميائية مختلفة بين الوجهين (0001) و (000-1). يوضح الشكل 4.I البنية البلورية للأكسيد ZnO السداسي مع المساقط على بعض المستويات.

تتميز بنية ZnO السداسية بالوسيطين a و c ، و كذا بالوسيط $u = \frac{l}{c}$ حيث l هو طول الرابطة Zn-O وفق c . تتجلى أهمية وسائط الشبكة في تطوير مركبات أنصاف النواقل. هناك ثلاثة عوامل تحدد الوسائط الشبكية لنصف الناقل هي:

- تركيز الإلكترونات الحرة المؤثر على كمون قعر حزمة النقل المشغول بهذه الإلكترونات.
- تركيز الذرات الشائبة و العيوب و كذا الفرق في نصف القطر الأيوني بين هذه الشوائب و أيونات الشبكة الأم.
- الإجهادات الخارجية (من قبل المسند مثلا).
- درجة الحرارة.

بنية أكسيد الزنك السداسية من النوع Wurtzite تختلف بشكل طفيف عن البنية المثالية ($\frac{c}{a} = 1.633$). لهذا فإن محيط ذرات الأكسجين مشوه قليلا، و السبب في ذلك قد يعود إلى استقرار و أيونية الشبكة. غالبا ما تكون ثوابت الشبكة محصورة في المجال من 3.2475 \AA إلى 3.2501 \AA بالنسبة للوسيط a و من 5.2042 \AA إلى 5.2075 \AA بالنسبة للوسيط c . في الجدول 1.I بعض قيم وسائط الخلية لبنية أكسيد الزنك السداسية من النوع Wurtzite.

المرجع	$a(\text{ \AA})$	$c(\text{ \AA})$	$\frac{c}{a}$	$u = \frac{l}{c}$
[10]	3.2496	5.2042	1.6018	0.3819
[11]	3.2501	5.2071	1.6021	0.3817
[12]	3.2498	5.2066	1.6021	0.3817
[13] نظريا	3.2860	5.2410	1.5950	0.3830
[14]	3.2475	5.2075	1.6035	0.3818

جدول 1.I. وسائط شبكة الـ ZnO السداسية النظرية و التجريبية

يتبلور ZnO تحت شروط عادية من الضغط بالشكل السداسي Wurtzite، لكن بإمكانه أن يتحول إلى البنية المكعبة NaCl تحت ضغط عالي يقدر بحوالي 9 GPa [12]. السبب في ذلك هو أن تناقص الأبعاد الشبكية يثير التفاعل الكولومي بين الأيونات لتدعيم الطبيعة الأيونية على حساب الطبيعة التكافؤية. عند الانتقال من الطور السداسي إلى الطور المكعب يتناقص الحجم بحوالي 17% [12]. هذا الطور المكعب شبه مستقر (métastable) تحت الضغط الجوي. أحد تأثيرات الضغط العالي هو تدعيم عدد الجوار الأقرب الكبير، و هو ما يسمح باستقرار الطور المكعب NaCl. في هذا الطور عدد الجوار الأقرب لذرات الزنك (O)Zn هو 6 مقابل 4 في البنية السداسية Wurtzite.

تحت شروط تجريبية دقيقة تتعلق أساسا باختيار المسند بحيث يكون مكعبا مثل ZnS [15]، بإمكان أكسيد الزنك أن يتبلور بالشكل المكعب كبريتيك الزنك، وهو طور شبه مستقر يتميز بوسيط الشبكة a . في الجدول 2.I الموالي ندرج بعض قيم الوسيط a لـ ZnO في البنيتين ZnS و NaCl.

نوع الشبكة	a (Å)
ZnS	[9] 4.600 ، [16] 4.370
NaCl	[12] 4.283 ، [10] 4.271

جدول 2.I. وسائط شبكة الـ ZnO المكعبة

2.2.I. الخواص الضوئية و الكهربائية

تتحكم بنية الحزم الطاقية حول قمة حزمة التكافؤ و قعر حزمة النقل في الخواص الضوئية و الكهربائية (النقل الإلكتروني) لنصف الناقل. و من ثم تبرز ضرورة الوقوف عند بنية حزم الطاقة لـ ZnO.

1.2.2.I. بنية الحزم الطاقية

إن المعرفة المفصلة لبنية الحزم الطاقية تكتسي أهمية حرجة لتفسير الخواص الإلكترونية لـ ZnO. بإمكان ذرات الزنك (Zn) أن تمنح إلكتروناتها التكافئية 4s لذرات الأكسجين (O) الأقرب لها، غير أن هذا الانتقال الشحني لا يكون كاملا و هو ما يعطي لأكسيد الزنك ZnO ميزة مختلطة أيونية- تساهمية. نشير إلى أن درجة أيونية ZnO تقدر بـ 0.616 [17]. هذه الميزة المختلطة الأيونية - التساهمية من المحتمل أن تكون السبب في صعوبة تحديد البنية الإلكترونية للأكسيد ZnO.

لتحديد بنية الحزم الطاقية لنصف ناقل، بالإمكان استعمال طريقتين:

- طريقة تجريبية (ARUPS) و هي اختصار للجملة المركبة:

(Angle-Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)

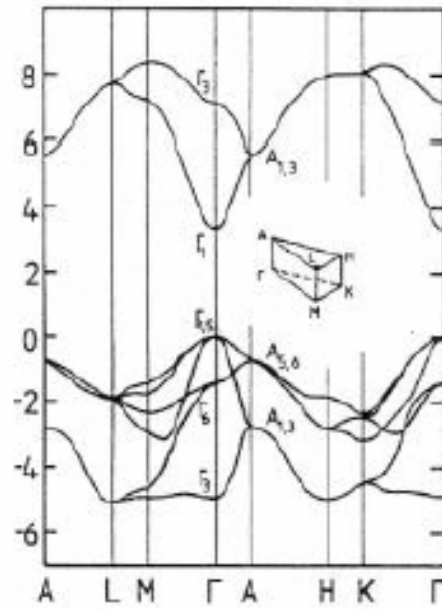
تسمح بتحديد حزم التكافؤ على طول محور الأشعة الموجية \vec{k} [18].

- طريقة نظرية تركز على تصور نموذج لبنية الحزمة الإلكترونية لـ ZnO.

يمثل الشكل 5.I بنية الحزمة الطاقية باتجاهات التناظر العالي في منطقة بريلوان السداسية. تم الحصول على هذه البنية نظريا باستعمال الطرق: تقريبا الكثافة المحلية (LDA) و الارتباط الشديد (TB) [19-26]. أقل من 6 eV حتى حوالي 20 eV-، تشكل المستويات $O^{2-} 2s$ الأصل الغالب في الحزمة. لا تظهر هذه الحزمة في الشكل 5.I، كما أنها لا تساهم بشكل فعال في كثافة الحالات في حزمة النقل. آخر حزمة طاقية مشغولة تقع بين 6 eV- و 0 eV هي حزمة التكافؤ. تظهر بها ستة مستويات تكافؤ متأتية من المستويات $Zn^{+2} 3d$ و $O^{2-} 2p$ (تهجين). تقع قمة هذه الحزمة عند $\Gamma (k=0)$. تقع حزمة النقل (الفارغة) على بعد ~ 3 eV من حزمة التكافؤ. مستويات هذه الحزمة متأتية أساسا من المستويات $Zn^{+2} 4s$ غير المشغولة. يقع قعر هذه الحزمة أيضا عند Γ ، و بالتالي تكون الحزمة الممنوعة (gap) للأكسيد ZnO من النوع المباشر (Directe). تنشطر قمة حزمة التكافؤ إلى ثلاثة مستويات طاقية (تسمى المثارات – الأكسيتونات -) بتأثير الحقل البلوري و التزاوج سبين- مدار. وفق هذا النموذج تكون قيمة الحزمة الممنوعة الضوئية مساوية ≈ 3.3 eV.

يتم تقدير الحزمة الممنوعة لـ ZnO بواسطة قياسات النفاذية الضوئية بدلالة درجة الحرارة في البلورات الأحادية. يمكن التعبير عن تغير الحزمة الممنوعة بدلالة درجة الحرارة T باستعمال العبارة التجريبية [27]:

$$E_g(T) = 3,3807 - 6,7 \cdot 10^{-4} \frac{T^2}{672 + T} \quad (1.I)$$



الشكل 5.I: بنية الحزم الطاقية في ZnO السداسي [21].

يمكن التحكم في عرض الحزمة الممنوعة (E_g) لـ ZnO بتكوين محلول جامد مع كل من الكاديوم (Cd) و المغنيزيوم (Mg): ففي $Cd_xZn_{1-x}O$ تنخفض قيمة E_g حتى 2.6eV وهي قيمة الحزمة الممنوعة لـ CdO. بينما في $Mg_yZn_{1-y}O$ تزداد قيمة E_g حتى 6.7eV وهي قيمة E_g لـ MgO [28]. تظهر أهمية تعديل الحزمة الممنوعة E_g في مجال الإلكترونيك الضوئي في التطبيقات في المجال UV.

2.2.2.I. الخواص الكهربائية

الحزمة الممنوعة لـ ZnO واسعة و مباشرة كما يشير له الشكل 5.I، مع طاقة ربط المثار الحر تساوي 60 meV ، وهو ما يجعل ZnO مرشح جيد في التطبيقات في مجال الإلكترونيات و الإلكترونيك الضوئي . فعلى سبيل المثال، صنع مركب ما من مادة ذات حزمة ممنوعة كبيرة يتميز بجهد انهيار عالي (تشويش ضعيف) و إمكانية تحمله لحقول كهربائية شديدة، كما يمكنه أن يعمل في درجات حرارة عالية و تحت استطاعات مرتفعة دون أن تسوء حالته.

يتميز النقل الإلكتروني بتركيز الحاملات و كذا حركية Hall (μ_H) حيث :

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} \quad (2.I)$$

حيث R_H هو معامل Hall و ρ هي المقاومة.

في نصف الناقل يكون النقل الإلكتروني مختلفا في حالة الحقول الكهربائية الضعيفة عنه في حالة الحقول القوية.

- فعند الحقول الضعيفة تكون الطاقة التي تكتسبها الإلكترونات من الحقل الكهربائي الخارجي صغيرة مقارنة بطاقتها الحرارية، وبالتالي لا يتأثر توزيع طاقة الإلكترونات بمثل هذه الحقول. و لأن معدل التشتت المحدد لحركية الإلكترونات يعتمد على دالة توزيع الإلكترونات فإن حركية الإلكترونات تظل مستقلة عن الحقل الكهربائي المطبق و يكون قانون Ohm عندئذ محققا.

- أما عند الحقول القوية حيث تكون الطاقة التي تكتسبها الإلكترونات من الحقل الكهربائي الخارجي غير مهمة مقارنة بطاقتها الحرارية فتتغير دالة توزيع الإلكترونات بشكل محسوس عن قيمتها في حالة التوازن. تصبح هذه الإلكترونات (حارة) تتميز بدرجة حرارة أعلى من درجة حرارة الشبكة. و عندما تكون السرعة الجرية للإلكترونات أعلى من قيمتها عند التوازن بالإمكان عمل مركب يعمل عند الترددات العالية.

عند صناعة مركب إلكتروني ضوئي من الضروري أن تكون خواصه الإلكترونية ملائمة مثل طبيعة النقل و كثافة الحاملات. غير أن التحكم في طبيعة النقل في أنصاف النواقل II-VI و خصوصا في ZnO يظل صعبا. بحسب Aven [29] فإن العوامل التي يمكن أن تعيق التحكم في طبيعة النقل p هي:

(1) يمكن أن تكون الآخذات الملائمة أقل انحلالا من أقل تركيز مانحات ممكن.
(2) الشوائب الآخذة التي تشغل موقع ما قد تتصرف كمانحات إذا ما شغلت موقع مغاير أو أصبحت انغراسية.

(3) يمكن أن يكون للآخذات ميل طبيعي للتفاعل مع العيوب الأصلية أو الشوائب لتكوين مركبات غير فعالة كهربائيا.

أشار Mandel [30] إلى أن الممانعة التي يبديها الأكسيد ZnO للنوع p هي نتاج التوازن الذاتي (self-compensation) للآخذات المتأتي من العديد من العيوب المانحة المتولدة أنيا أو الموجودة طبيعيا مثل فراغات الأكسجين (V_O) أو ذرات الزنك الانغراسية (Zn_i). الآخذة الأكثر استعمالا هي النتروجين (N) و هو اختيار ملائم كون نصف القطر الأيوني للنتروجين قريب جدا من نظيره في الأكسجين ($r_N = 1.46 \text{ \AA}$)، $r_O = 1.38 \text{ \AA}$ و هو ما يسمح لـ N أن يشغل مواقع O بسهولة (وجود الاحلالية)، بالرغم من ضعف احلالية النتروجين في ZnO [31].

أكسيد الزنك ZnO غير المطعم قصدا من النوع n عادة. والسبب هو العيوب الذاتية أو الهيدروجين H. إحدى العيوب الذاتية هذه هي الزيادة في الذرات Zn مقارنة بالذرات O [32]. تركيز الإلكترونات يكون عموما بين 10^{17} - 10^{19} cm^{-3} و حركية متغيرة بحسب طريقة و شروط التحضير. يعطي الجدول 3.I تركيز و حركية الحاملات عند 300K لعينات محضرة بطرق مختلفة.

طريقة التحضير	المرجع	تركيز الإلكترونات (cm^{-3})	حركية الإلكترونات ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)
حجمي محضر بطريقة النقل في الطور البخاري (VPT)	[1]	6.10^{16}	205
حجمي محضر بطريقة المصهور	[33]	$5,05.10^{17}$	131
حجمي محضر بطريقة الهيدروحرارية	[34]	$8,00.10^{13}$	200
شريحة رقيقة منماة بطريقة MBE	[35]	$7,00.10^{16}$	120
شريحة رقيقة منماة بطريقة PLD	[36]	10^{16}	440

الجدول 3.I. تركيز و حركية الإلكترونات في ZnO محضر بطرق مختلفة.

تقع المستويات الطاقية التي تقود إلى النوع n تقريبا بين (0.01 - 0.05) eV تحت حزمة النقل. يمكن تحسين الخواص الكهربائية لـ ZnO باستبدال الكاتيونات Zn^{2+} بعناصر ذات تكافؤ أعلى مثل Al^{3+} ، In^{3+} ، Ga^{3+} [39-37].

إن الحصول على أكسيد الزنك ZnO من النوع p صعب، و هي الحالة غالبا في المواد ذات الحزمة الممنوعة الكبيرة. غير أن كثيرا من الأبحاث أكدت إمكانية الحصول على ZnO من النوع p بالتطعيم بالعناصر التالية: N [45-40] ، As [4-3] ، P [46]. كما أمكن الحصول على شرائح رقيقة من النوع p بطريقة تطعيم الشريك (co-dopage)، و كان نوع النقل و كثافة الحاملات متعلقين بالضغط الجزئي للأكسجين داخل خليط الغازات [47]. حركية الثقوب في ZnO من النوع p ضعيفة جدا حيث تقدر بـ: $(0.1 - 0.4) cm^2/V.S$ [48] ، $0.97 cm^2/V.S$ [49] ، $1.3 cm^2/V.S$ [50] ، $2 cm^2/V.S$ [36] ، $(2.51 - 6.02) cm^2/V.S$ [51] ، $12 cm^2/V.S$ [40].

إن درجة الأيونية العالية في روابط الـ ZnO تؤدي إلى فرضية زيادة تراكيز العيوب الأصلية (الذاتية) المدعمة خصوصا بوجود شحنات كهربائية في مختلف المواقع الذرية.

نشير إلى أن الذرات K_{Zn} ، Na_{Zn} ، Li_{Zn} مرشحة لأن تكون آخذات بمستويات طاقة: 0.09 eV ، 0.17 eV ، 0.32 eV على الترتيب [51]. برغم ذلك فمعروف حاليا أن التطعيم بعنصر الـ Li ينتج ZnO نصف عازل (SI) [43].

3.2.2.I الخواص الضوئية

تنتج الخواص الضوئية في أنصاف النواقل عن الانتقالات الإلكترونية بين مستويات حزمة التكافؤ و حزمة النقل. يمكن أن تكون هذه الانتقالات مباشرة أو غير مباشرة، كما يمكن أن تتضمن تفاعلات بين الأزواج إلكترون- ثقب و المستويات الطاقية الناتجة عن الشوائب و العيوب. بالنتيجة فإن الخواص الضوئية تتعلق كثيرا بالمادة نفسها. تزودنا القياسات الضوئية بمعلومات حول التركيب و البنية.

إن استعمال الأكسيد ZnO في المركبات الإلكترونية الضوئية يتطلب المعرفة الدقيقة لخواصه الضوئية و آليات الانتقالات الإلكترونية فيه. تتم دراسة آليات الانتقالات الضوئية بعدة تقنيات تجريبية كالامتصاص الضوئي، النفاذ و الانعكاس الضوئي، التألق الضوئي (Photoluminescence)، التألق المهبطي (Cathodoluminescence) و المطيافية الحرارية... إلخ [52،53].

بما أن أكسيد الزنك ZnO يتبلور بالشكل السداسي wurtzite و ينتمي إلى المجموعة P6₃mc، فهو لا يمتثل للمناحي ضوئيا [54]. إنه شفاف في المجال المرئي من الطيف بسبب كبر عرض حزمته الممنوعة. حد الامتصاص الأساسي له موافق للانتقالات المباشرة من المستوي الأعلى في حزمة التكافؤ إلى المستوي الأدنى في حزمة النقل عند النقطة Γ ($k=0$). Γ نقطة في منطقة بريلوان الأولى (في فضاء الأشعة الموجية). عند $\lambda=330$ nm معامل الامتصاص α و الانعكاسية R يساويان على الترتيب: $2.10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ و 0.18 [55].

بشكل عام يظهر الأكسيد ZnO الإشعاع الضوئي في المناطق الثلاثة من الطيف. تتعلق شدة الانبعاث فوق البنفسجي UV، الأصفر، الأخضر بقوة بشروط التحضير و كذا بتقنية التحضير. الانبعاث UV ناتج عن الالتحام المباشر للمثارات الحرة و المرتبطة، في حين تعزى حزم الانبعاث المرئي إلى الالتحامات المباشرة المرتبطة بالعيوب. طاقة ربط المثار الحر تساوي 60 meV و هو ما يسمح لـ ZnO بأن يكون مرشحا جيدا في تطبيقات الليزر UV و الإرسال في الأزرق و أيضا في الأخضر [56-58].

تتعلق شدة الانبعاث UV، المرئية و التي يرتبط بعضها ببعض، بحجم الحبيبات. تزداد شدة الانبعاث UV بزيادة حجم الحبيبات، و في خلال ذلك يقل الانبعاث الناتج عن المستويات العميقة. و مع تناقص حجم الميكروبلورات تصبح النسبة سطح- حجم أكبر و من ثم تزداد مساهمة الحالات السطحية [59]. إن غياب الانبعاث الناتج عن المستويات العميقة في طيف التألق الضوئي (PL) يشير إلى النوعية الجيدة للمادة. بتدهور نوعية المادة يصبح زمن حياة المثارات أقصر بسبب التشتت الإضافي الناتج عن الشوائب و العيوب. و بارتفاع درجة الحرارة يقصر زمن الحياة هذا بسبب زيادة تشتت المثارات، و يصبح عندئذ الانبعاث الناتج عن المستويات العميقة الذي يقع غالبا حول 2.3 eV هو المسيطر في الطيف PL. بالرغم من ذلك ففي الشرائح ذات النوعية الجيدة، يظل الانبعاث الناتج عن المثارات الحرة هو الغالب في درجة حرارة الغرفة مع انبعاث ضعيف للمستويات العميقة.

إن معرفة قرينة الانكسار (n) لـ ZnO مهمة في تحضير المركبات الإلكترونية. تقاس باستعمال المطيافية الإلييسومترية، الانعكاسية و النفاذية وأيضاً الإشعاع الضوئي في المجال المرئي وما تحت الأحمر. بين 900 nm و 2000 nm يكون التشتت ضعيفاً. تحت 800 nm يزداد بسبب اقتراب طاقة الفوتونات من طاقة الحزمة الممنوعة. يبدي الطيف الضوئي شفافية قبل 400 nm و يلاحظ حد امتصاص فوق بنفسجي حاد عند حوالي 380 nm. وعموماً فإن قرينة انكسار الأكسيد ZnO تتغير بين 2.008 و 2.029 [60].

شكل معامل الامتصاص $\alpha(\omega)$ أيضاً موضوع العديد من الأبحاث. يعطى $\alpha(\omega)$ بالعلاقة [61]:

$$\alpha(\omega) = \frac{B(\hbar\omega - E_{opt})^n}{\hbar\omega} \quad (3.I)$$

حيث $\hbar\omega$ هي طاقة الفوتون، E_{opt} هي طاقة الحزمة الممنوعة الضوئية، B ثابت يأخذ القيمة $10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ، الأس n يأخذ القيم 1، 2، 3، 0.5 [62].

(أ) المثارات الحرة

تتكون حزمة النقل لـ ZnO ذو البنية السداسية من النوع Wurtzite أساساً من الحالات s ذات الشكل المتناظر. تنشطر حزمة التكافؤ إلى ثلاثة مستويات بسبب الحقل البلوري و التفاعل سبين – مدار [63]، و التي تسيطر على الانبعاث و الامتصاص الذاتي بالقرب من الحزمة الممنوعة. الانتقالات المرتبطة بالثارات الحرة تقتضي إلكترونات من حزمة النقل و ثقب من مستويات التكافؤ هذه تسمى A، B، C. تقاس طاقات انتقالات المثارات الذاتية بطرق عديدة منها الامتصاص و الانعكاس الضوئي و التألق الضوئي (PL) في درجة حرارة منخفضة.

(ب) المثارات المرتبطة

تنشأ المستويات الطاقية المتقطعة في الحزمة الممنوعة لـ ZnO من وجود الشوائب أو العيوب في المادة. و يتأثر كل من الامتصاص الضوئي و عمليات الانبعاث بوجود هذه المستويات. كما يؤثر نوع و بنية الحزمة الطاقية لنصف الناقل على الحالة الإلكترونية للمثار المرتبط. إن المثار المرتبط بالمانحات (DX) المسيطر في طيف الإشعاع الضوئي عند درجات حرارة منخفضة في شرائح ZnO عالية النوعية ناتج عن وجود منابع مانحة منأئية من الشوائب أو مرتبطة بالعيوب.

يلاحظ أحيانا مثرات مرتبطة بالأخذات (AX) في ZnO المحتوي على الأخذات. تستعمل الخطوط الحادة في الطيف PL المتولدة بواسطة التحام المثرات المرتبطة لمعرفة هوية مختلف منابع العيوب أو الشوائب. تقع غالبية الخطوط الحادة المرتبطة بـ DX و AX في المجال الطاقى eV (3.34 – 3.38).

3.2.I. الخواص الميكانيكية

الخواص الميكانيكية مثل القساوة ، الثوابت الكهروإجهادية و معاملات المرونة ... إلخ مهمة جدا في أنصاف النواقل. تتميز المادة في الطور السداسي بخمسة ثوابت مرونة:
 C_{11} ، C_{33} ، C_{12} ، C_{13} ، C_{44} . بالإمكان تعيين الثابتين C_{11} و $C_{66} = (C_{11}-C_{12})/2$ بقياس سرعة الصوت للأنماط المستعرضة المنتشرة وفق الاتجاهين [0001] و [1000] [64]. بالرغم من أن ZnO غير متماثل المناحي صوتيا فإن هناك فارق طفيف جدا بين سرعتي الصوت المنتشر في الاتجاهين [0001] و [1000] [65]. أكسيد الزنك ZnO مادة لدنة في درجة حرارة الغرفة و تحت الضغط الجوي. تتم القياسات النموذجية للقساوة باستعمال مشوه تقليدي من النوع الهرمي أو الكروي [66-72]. يمكن الحصول على المعلومات المتعلقة بالقساوة و التغيرات الطورية المسببة بواسطة التشويه اللدن بالقياسات: حمل (ثقل) - عمق النفوذ. مقارنة بـ GaN فإن ZnO أقل قساوة بحسب القيم التالية:

$(H_{ZnO} = 5.0 \pm 0.1 \text{ GPa} , E_{ZnO} = 11.2 \pm 4.7 \text{ GPa})$ و بالنسبة لـ GaN فالقيم الموافقة هي:
 $(H_{GaN} = 15.5 \pm 0.9 \text{ GPa} , E_{GaN} = 210 \pm 23 \text{ GPa})$ [70]. من المفيد أن نشير إلى ملاحظة تقطعات في المنحنى حمل (ثقل) - عمق النفوذ في ZnO وحيد البلورة [70]. غير انه لم يشر إلى أي تغير طوري، على الأقل حتى الوقت الحاضر.

4.2.I. الخواص الحرارية

تسمح المقادير التالية: التمدد الحراري، الناقلية الحرارية، الحرارة النوعية و درجة حرارة Debye بتحديد الخواص الحرارية للأكسيد ZnO ذو البنية السداسية من النوع Wurtzite بشكل كاف.

(أ) التمدد الحراري

يرتبط التمدد الحراري بتغير كثافة الجسم الصلب مع درجة الحرارة، إذ تتغير المسافات بين الذرات تحت تأثير الاهتزازات الشبكية. يتعلق التمدد الحراري لنصف ناقل بالستوكيومترية، وجود العيوب الممتدة و تركيز الحاملات الحرة. من أجل الحصول على نتائج موثوق بها ينبغي أن تتم القياسات على العينات أحادية البلورة. تبرز معاملات التمدد الحراري المعرفة بالنسب $\Delta a/a$ ، $\Delta c/c$ اعتماد الوسيطين a و c على درجة الحرارة و بشكل كمي. معاملات التمدد الحراري α لـ ZnO عند 300K تساوي: $\alpha_a = 6.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ و $\alpha_c = 3.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [60]. يقاس تغير وسائط شبكة ZnO بطريقة انعراج الأشعة السينية [73]، وكذا بالطريقة السعوية [74].

من الضروري معرفة معامل التمدد الحراري عند تحضير المركبات الإلكترونية. فمثلا عند تنمية طبقة من مادة ما على مسند من مادة أخرى حيث تمدده الحراري مختلف، من الممكن أن تخلق إجهادات تؤدي إلى حدوث تشققات في الطبقة كما في المسند [75]، وهو ما قد يؤثر بقوة على فعالية المركب المراد تحضيره.

(ب) الناقلية الحرارية

هذه الخاصية جد مهمة في أنصاف النواقل خصوصا إذا استعملت هذه المواد في المركبات التي تعمل في درجات الحرارة المرتفعة و الاستطاعات العالية وكذا في مجال الإلكترونيات. الناقلية الحرارية K هي خاصية حركية تتحدد بمساهمات درجات الحرية الإلكترونية و الاهتزازية. إذا كان تركيز الحاملات ضعيفا فإن الناقلية الحرارية للإلكترونات مهمة، والمساهمة الأساسية في النقل الحراري تأتي من الفونونات. في بلورة مثالية يكون انتشار الفونونات عاملا محددًا للناقلية الحرارية، و التشتت فونون-فونون متناسب مع T^{-1} فوق درجة حرارة Debye. غير أنه في نصف ناقل حقيقي تتحدد الناقلية الحرارية أيضا بالعيوب النقطية و الممتدة و بالحدود البينية في السيراميك. في الأكسيد ZnO و كبقية أنصاف النواقل تلعب العيوب النقطية دورا مهما في الناقلية الحرارية. تعطى مساهمة الشبكة في الناقلية الحرارية K بالعلاقة التالية [76]:

$$K_r(T) = \frac{1}{3} v_s C_r(T) L(T) \quad (4.I)$$

الدليل r في العبارة يعني الشبكة (réseau). v_s هي سرعة الصوت، $C_r(T)$ هي الحرارة النوعية للشبكة، $L(T)$ هو متوسط المسار الحر للفونون.

مساهمة الإلكترونات في الناقلية الحرارية ضعيفة عند تركيز إلكتروني يساوي أو يفوق 10^{19}cm^{-3} و تعطى بالعلاقة التالية [77]:

$$K_{elec}(T) = \frac{\pi^2 n_{elec} k^2 T \tau_{elec}}{3m_c^*} \quad (5.I)$$

حيث n_{elec} تركيز الإلكترونات، k ثابت Boltzman، τ_{elec} هو زمن تشتت الإلكترونات، m_c^* هي الكتلة الفعالة للإلكترون في حزمة النقل.

قيست الناقلية الحرارية لـ ZnO وحيد البلورة المحضر بطريقة النقل في الطور البخاري (VPT) عند 300K من أجل الوجهين Zn و O باستعمال مجهر المسح الحراري (STHM) وكانت قيم الناقلية الحرارية تساوي:

$$1.16 \pm 0.08 \text{ W.cm}^{-1}\text{K}^{-1} \text{ بالنسبة للوجه Zn و } 1.10 \pm 0.09 \text{ W.cm}^{-1}\text{K}^{-1} \text{ للوجه O [78].}$$

(ج) الحرارة النوعية

تحدد الحرارة النوعية (السعة الحرارية C) لنصف ناقل بمساهمات الاهتزازات الشبكية، الحاملات الحرة (ذات تأثير كبير في درجات الحرارة المنخفضة)، و تتأثر بالعيوب النقطية و الممتدة. تعطى الحرارة النوعية لـ ZnO النقي بالعلاقة [79]:

$$C = C_D + C_S + C_E \quad (6.I)$$

حيث C_D هو حد Debye، C_S هو حد Schottky، C_E هو حد Einstein. تعطى هذه الحدود بالعلاقات التالية:

$$C_D = 1945.56 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (7.I)$$

$$C_S = \frac{b}{T^2} \quad (8.I)$$

$$C_E = 25r_E \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right), \quad T \ll \theta_E \quad (9.I)$$

حيث θ_E هي درجة حرارة Einstein، r_E هو عدد مهتزات Einstein لوحدة الحجم. نشير إلى أنه لوحظ اختلاف طفيف مع القيم التجريبية و قد أرجع ذلك إلى ذرات الزنك الانغراسية [79].

(د) درجة حرارة Debye

تميز درجة حرارة Debye القيمة العظمى للطاقة الاهتزازية. قدرت ضوئياً باستعمال العلاقة التالية:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha\theta}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1}, \quad \theta_D = \frac{3}{2}\theta \quad (10.I)$$

حيث θ هي درجة الحرارة الفعالة للفونون. القيمة المقدرة لـ θ_D تساوي 305K [80]. في بحث آخر قدرت θ_D بـ 420K [81].

5.2.I. الخواص الكهروإجهادية و السينوكهربية

الكهروإجهادية هي استقطاب المادة عند تسليط إجهاد ميكانيكي عليها (كبس أو شد) باتجاهات معينة، و بالتالي يتكون حقل كهربائي داخلها. أو عند تسليط حقل كهربائي خارجي عليها يحدث فيها تشوها يزول بزوال الحقل. الأكسيد ZnO هو نصف ناقل كهروإجهادي بتزاوج كهروميكانيكي عالي ($k_{\text{eff}}^2 \sim 6\%$) حيث $d_{33} = 10,2 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$ [82]، المعامل الكهرو إجهادي.

السينوكهربائية هي تكوين دورة هسترة في المنحنى $P(E)$ ، حيث P هي الاستقطابية و E هو الحقل الكهربائي المتناوب الذي تخضع له البلورة (الحالة شبيهة بالفيرومغناطيسية). يمكن تحويل ZnO إلى حالة سينوكهربائية بتطعيم خاص. الليثيوم Li هو الأكثر استعمالا في هذا المجال. نظرا لخواصه الكهروإجهادية و السينوكهربية يمكن استعمال ZnO في المركبات الإلكترونية و الصوتية - الضوئية و كذا في الذاكرات.

6.2.I. الخواص المغناطيسية

أنصاف النواقل المغناطيسية المخففة (DMSs) مهمة جدا في مجال إلكترونيك السبين. هذا الأخير مجال حديث يركز اهتمامه على تكوين مركبات وظيفتها ترتكز على التحكم في التوزيع الفيرومغناطيسي بواسطة الحقل الكهربائي. طور مجال إلكترونيك السبين الحديث من أجل استخدام الشحنة و السبين معا. في البنى DMS يحدث تفاعل التبادل بين الإلكترونات d في الأيونات المغناطيسية و إلكترونات النقل sp . بالنتيجة تكتسب المادة خواصا مغناطيسية، ضوئية، مغناطو- ضوئية جد مهمة.

أكسيد الزنك ZnO مرشح قوي في مجال إلكترونيك السبين. فتطعيمه بالمعادن الانتقالية الفيرومغناطيسية (Mn, Fe, Co) يمكن أن يؤدي إلى الحصول على الخاصية الفيرومغناطيسية (DMS) [84-83]. كثير من فرق البحث توصلوا إلى تحقيق الفيرومغناطيسية في درجة حرارة الغرفة في ZnO المطعم بالمعادن الانتقالية المغناطيسية [86-85].

يلخص الجدول 4.I. مجمل الخواص الأساسية للأكسيد ZnO.

الخاصية	القيمة
الكتلة الجزيئية	81.389
الكثافة النوعية	5.642 g/cm ³
نوع الشبكة، التناظر	P6 ₃ mc ،Wurtzite
ثوابت الشبكة عند 300K	
a ₀	3.249 Å
c ₀	5.206 Å
c ₀ /a ₀	1.602
درجة الانصهار	2250 K
قيمة و نوع الحزمة الممنوعة (E _g) عند 300K	3.37 eV، مباشرة
طاقة المثار الحر	60 meV
الكتلة الفعالة للإلكترون	0.27 m _e
الكتلة الفعالة للثقب	0.59 m _e
قرينة الانكسار	2.008 - 2.029
حركية الإلكترونات عند 300K (النوع n)	225 cm ² /V.S
حركية الثقوب عند 300K (النوع p)	5-50 cm ² /V.S
ثابت العزل الكهربائي السكوني	8.656 - 10.8
معامل التمدد الحراري	$\alpha_a = 2.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\alpha_c = 4.75 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
الناقلية الحرارية	0.6 - 1.2 W/cm.K
درجة الأيونية	0.616
قساوة Vickers	1.75 GP
معامل Young	131-230 GP
تركيز الحاملات الذاتي	< 10 ⁶ cm ⁻³

الجدول 4.I. الخواص الأساسية لـ ZnO.

3.I. العيوب في الأكسيد ZnO

تتعلق العيوب الموجودة في الـ ZnO بعملية تحضيره. وهي تصنف كالآتي:

- عيوب نقطية (الفراغات، الذرات الانغراسية للشبكة الأم ، الشوائب).

- عيوب ممتدة (الإنخلاعات، شبه حدود الحبيبات).

- عيوب مستوية (عيوب التكديس، الحدود البينية للحبيبات).

توجد إضافة إلى هذه العيوب عيوب أخرى حرارية كالفونونات أو كهربائية مثل الإلكترونات، الثقوب و المثرات.

ينصب اهتمامنا في هذه الأطروحة على العيوب و بالأخص الممتدة منها المتمثلة في الإنخلاعات وتأثيرها على الخواص الضوئية و الكهربائية لـ ZnO وحيد البلورة. إن تأثير العيوب الأكيد على مختلف خواص الأكسيد ZnO، يدفعنا إلى التطرق لها و لو بشيء من الإيجاز.

1.3.I. العيوب النقطية

العيوب النقطية هو العيب الذي حجمه من رتبة موقع ذري (بعد 0). تنقسم العيوب النقطية إلى قسمين: ذاتية و غير ذاتية (خارجية).

1.1.3.I. العيوب الذاتية

نعني بالعيوب الذاتية الفراغات، والذرات الانغراسية للشبكة الأم. يولد هذا النوع من العيوب خلال نمو البلورة و يدخل مستويات طاقة في الحزمة الممنوعة لأنصاف النواقل بشكل عام و للعائلة II-VI بشكل خاص [87].

أكسيد الزنك ZnO غير المطعم من النوع n، له تركيز حاملات حرة نموذجي في حدود 10^{17} cm^{-3} في مادة ذات نوعية جيدة. حتى السنوات الأخيرة كانت تعزى المانحة المسيطرة إلى عيب ذاتي، سواء لفراغ الأكسجين (V_O) أو للزنك الإنغراسي (Zn_i). في الواقع أكدت دراسات نظرية أن V_O و Zn_i تتصرفان كمانحات، حيث Zn_i هي المسؤولة عن التركيز المرتفع للحاملات (10^{17} cm^{-3})، في حين V_O مانح عميق. بالمقابل فإن فراغات الزنك (V_{Zn}) و الأكسجين في الموقع الإنغراسي (O_i) يلعبان دور آخذات [88-91].

2.1.3.I. العيوب غير الذاتية

هذه العيوب هي الشوائب (الذرات الدخيلة) التي دخلت المادة عن قصد (التطعيم) أو عن غير قصد و التي تدخل مستويات طاقة في الحزمة الممنوعة، و هو ما يحدث تغييرا في الخواص الضوئية و الكهربائية للمادة.

يمكن للشائبة التي تشغل موقعا إحصائيا بشكل عام أن تسلك أحد السلوكين التاليين:

- شائبة مانحة تتأين بمنح 'إلكتروناتها' لتصبح أيونات موجبة. بإمكان هذه الإلكترونات أن تتحرك بحرية داخل المادة ومن ثم يكون النقل بواسطة هذه الإلكترونات (النوع n).
- بالمقابل تكتسب الشائبة الآخذة 'إلكترونات' من البلورة لتصبح أيونات سالبة. يتم النقل عندئذ بواسطة الثقوب الموجبة (النوع p).

في الأكسيد ZnO يلعب الهيدروجين (H) الموجود في المادة و لو بغير قصد دورا مختلفا عما هو عليه في بقية أنصاف النواقل (يتصرف فيها كمركز تعديل). فقد أثبتت دراسات نظرية أن H هو مانح من و جهة نظر طاقة التكوين [92-94]. و قد أكدت العديد من الأبحاث الحديثة وجود الهيدروجين في ZnO [95-97]. إضافة إلى ذلك فقد لوحظت زيادة في الناقلية بعد تعريض أكسيد الزنك ZnO للهيدروجين عند 200°C [98]. يمكن أن توحى هذه النتائج بأن الهيدروجين هو العيب المسؤول بشكل غالب عن النوع n في ZnO.

لوحظت انتقالات مانحة في ZnO أرجعت إلى الألومنيوم (Al_{Zn}) [99]، لأنه من المعروف عن الألومنيوم أنه ملوث لـ ZnO. يمكن أن يؤدي التطعيم بالـ Al إلى بلوغ تركيز الإلكترونات الحرة مستوى عالي ($\sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$). بخصوص الشوائب الآخذة فقد لوحظت آثار للنحاس في ZnO المحضر بطريقة النقل في الطور البخاري الكيميائي (CVT) و الذي يلعب دور آخذة [100].

نشير إلى أن كل تقنية تحضير لـ ZnO يمكن أن تقود إلى ظهور منحاحات و/ أو أخذات تختلف عما هي عليه في التقنيات الأخرى (كل تقنية لها خصوصيتها في هذا المجال).

إن إضافة الشوائب (التطعيم) في نصف ناقل، يؤدي إلى تغيير سلوكه الكهربائي. على هذا الأساس فإن الحصول على الأكسيد ZnO من النوع p بتطعيم ملائم يشكل الآن هدف العديد من فرق و مخابر البحث.

2.3.I. الانخلاعات

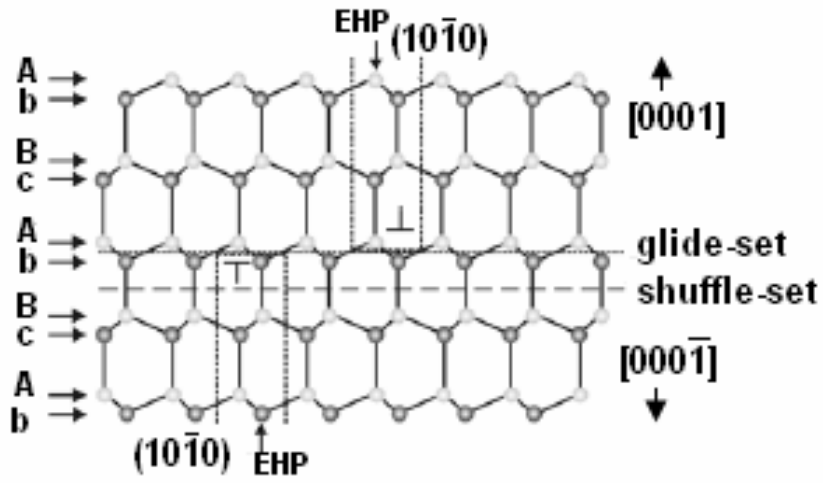
الانخلاعات هي عيوب خطية (ذات بعد واحد) في البلورة، تحكم السلوك اللدن للمادة. نظرا لكون الانخلاعات لا تنتهي في موضع ما في عمق البلورة فإنها ينبغي أن تشكل حلقة أو أن تبلغ السطح. يتميز كل انخلاع بشعاع Burgers \bar{b} (المرتبط بسعة التشوه المحلي للشبكة) و شعاع وحدة \bar{n} موازي لخط الانخلاع. مستوي انزلاق الانخلاع هو الذي يحوي هذين الشعاعين. يمكن للانخلاع أن ينشطر إلى انخلاعين جزئيين، حيث قيمة شعاع Burgers لكل منهما أقل من البعد الذري.

الإنخلاعات الموجودة في ZnO تولدت طبيعياً خلال تنمية المادة. كما يمكن أن نولدها اصطناعياً بواسطة التشويه اللدن. ولأن بنية أكسيد الزنك سداسية من النوع Wurtzite، فمن المفيد أن نعطي لمحة موجزة عن الانخلاعات في البنية Wurtzite.

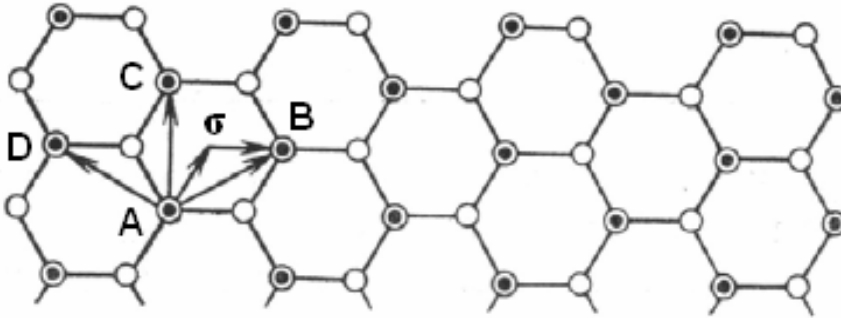
1.2.3.I. الانخلاعات في البنية Wurtzite

توصف البنية Wurtzite بأنها تكديسا للمستويات (0001) حسب التتابع...Ab-Bc-Ab. يمكن اعتبار المستويات {0001} هي المفضلة في عمليات الانزلاق. إذا كان الانخلاع ينزلق بين مستويين {0001} الأقل تباعدا (A و b) فهو من النوع glide (g)، في حين إذا كان المستويان أكثر تباعدا (B و b) فهو من النوع shuffle (s). يبين الشكل 6.I انزلاق الانخلاع الذي يتم في مستويين انزلاقيين متوازيين مختلفين في تموضعهما، يشار لهما بـ glide-set و shuffle-set. وبالتالي يمكن أن يبرز نصف المستوى البلوري المحدد لانخلاع طرفي في موضعين glide-set و shuffle-set [101]، ينتهي كل منهما في موضع ذري مختلف عن الآخر كما يشير له الشكل 6.I. يتكون قلب الانخلاع من الذرات A أو B بحسب نوع مستوى الانزلاق. تحدد هذه الذرات الطرفية قطبية قلب الانخلاع (A أو B) في البنية Wurtzite. نشير إلى أنه إذا تحول الانخلاع من $gs \leftrightarrow ss$ فإن قطبية قلب الانخلاع تنعكس. في المركبات AB يرمز للانخلاعات بـ α و β مع الإشارة لظهورها في الوضع glide-set (A(g) و B(g)) أو في الوضع shuffle-set (A(s) و B(s)).

افترض في بعض الأبحاث القديمة أن الانخلاعات تقع في الوضع shuffle-set [102]. لكن في أبحاث أخرى حديثة، توصلوا إلى استنتاج مفاده أن أغلب الانخلاعات المتحركة تقع في الوضع glide-set [103]. التأكيد الأساسي لهذه النتائج تم بواسطة المجهر الإلكتروني ذي النفاذ (TEM) الذي أظهر تجزأ الانخلاعات المنزقة، و هو ما يشير إلى أن مستويات الانزلاق هي من النوع gs لأنه من الصعب على الانخلاعات أن تتجزأ إذا كانت مستويات الانزلاق من النوع ss.



الشكل I.6. الموضع glide-set و shuffle-set في البنية السداسية من النوع Wurtzite.



الشكل I.7. تفكك انخلاع مثالي AB إلى انخلاعين جزئيين σB ، σA في المستوي (0001).

2.2.3.I. الانخلاعات المثالية في البنية Wurtzite

أنجز تحليل مفصل من قبل Osipyan و معاونيه [104] فيما يخص أنواع الانخلاعات المثالية الممكنة في البنية السداسية من النوع Wurtzite. شعاعا الانسحاب الأقصر في هذه البنية هما:

$$\vec{c} = \langle 0001 \rangle \text{ و } \vec{a} = \frac{1}{3} \langle -12-10 \rangle$$

و $\langle 0001 \rangle$. إن أي اتجاه كفي في بلورة ذات بنية Wurtzite يمكن التعامل معه كتركيب خطي لهذين الاتجاهين، وكمثال على ذلك:

$$[-1101] = \frac{1}{3}[-12-10] + \frac{1}{3}[-2110] + [0001]$$

$$\frac{1}{3}[-12-13] = \frac{1}{3}[-12-10] + [0001]$$

أنواع الانخلاعات البسيطة هي:

- انخلاعات لولبية بشعاع Burgers يساوي \vec{a} ، أو يساوي \vec{c} .

- نوعان من الانخلاعات الطرفية.

- انخلاع 60° .

يمكن في حالة الانخلاع بشعاع Burgers يساوي \vec{a} تفككه إلى انخلاعين جزئيين كما في الشكل I.7.

يقدم الجدول I.5 الانخلاعات المنزقة الممكنة في البنية Wurtzite.

خط الانخلاع (L)	شعاع Burgers \bar{b}	الزاوية بين L و \bar{b}	مستوي الانزلاق
$\langle -12-10 \rangle$	$1/3 \langle -12-10 \rangle$	0°	/
$\langle 0001 \rangle$	$\langle 0001 \rangle$	0°	/
$\langle -2110 \rangle$	$1/3 \langle -12-10 \rangle$	60°	{0001}
$\langle 0001 \rangle$	$1/3 \langle -12-10 \rangle$	90°	{10-10}
$\langle -12-10 \rangle$	$\langle 0001 \rangle$	90°	{10-10}
$\langle -1100 \rangle$	$1/3 \langle -12-10 \rangle$	30°	{0001}
$\langle -1010 \rangle$	$1/3 \langle -12-10 \rangle$	90°	{0001}
$\langle -1100 \rangle$	$\langle 0001 \rangle$	90°	{11-20}
$\langle -12-1-3 \rangle$	$1/3 \langle -12-10 \rangle$	$58^\circ 24'$	{10-10}
$\langle -12-1-3 \rangle$	$\langle 0001 \rangle$	$31^\circ 36'$	{10-10}
$\langle -110-1 \rangle$	$\langle 0001 \rangle$	43°	{11-20}
$\langle 0001 \rangle$	$\langle -1100 \rangle$	90°	{11-20}
$\langle -1101 \rangle$	$\langle -1100 \rangle$	47°	{11-20}

الجدول 5.I. الانخلاعات المنزقة الممكنة في البنية Wurtzite [104].

3.2.3.I. جمل الانزلاق في البنية Wurtzite

حسب الجدول السابق فإن جمل الانزلاق هي التالية (الشكل 8.I):

$$\{0001\} \langle -12-10 \rangle \quad (1)$$

$$\{11-20\} \langle -1100 \rangle \langle 0001 \rangle \quad (2)$$

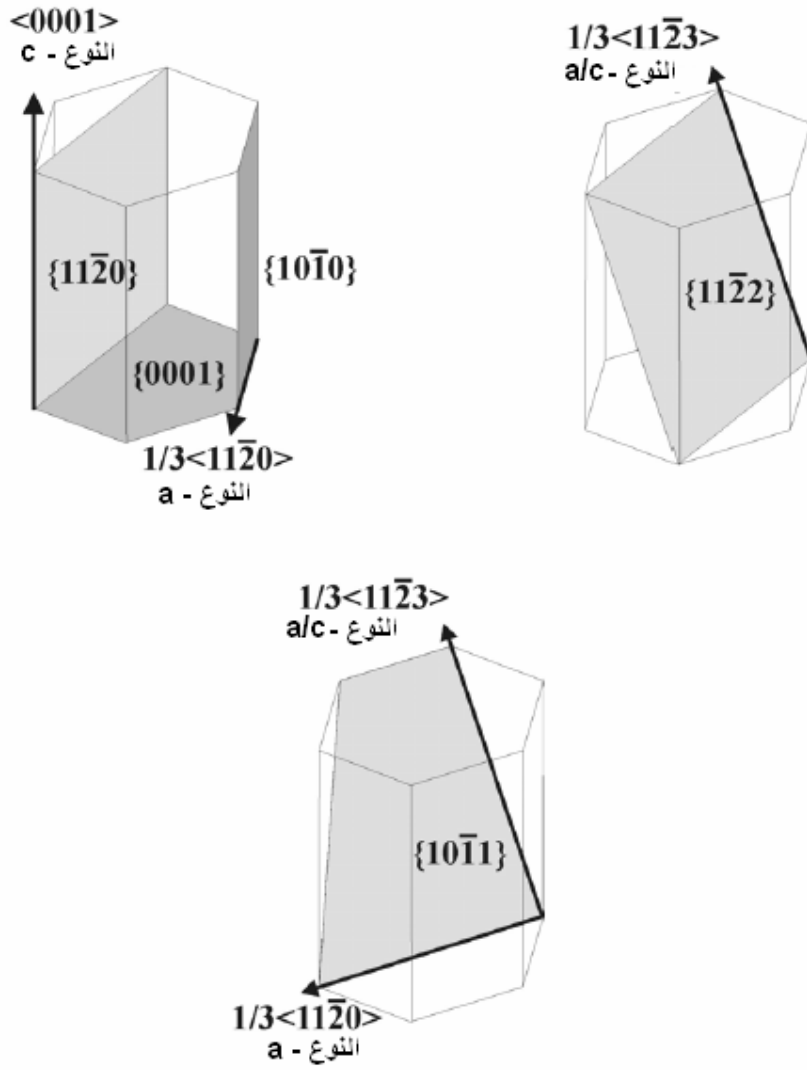
$$\{10-10\} \langle -12-10 \rangle \langle 0001 \rangle \quad (3)$$

حسب معيار Frank و تعريف إجهاد Peierls فإن الانخلاعات المثالية المستقرة في البنية البلورية

Wurtzite هي ذات أشعة Burgers التالية: $\langle 11-20 \rangle$ ، $\langle 11-23 \rangle$ ، $\langle 0001 \rangle$ ، و بالتالي فإنها

تساهم في عمليات الانزلاق. هناك جمل انزلاق أخرى متوقعة، ممكنة من الناحية النظرية في أنصاف النواقل

المركبة ذات البنية البلورية Wurtzite يجمها الجدول 6.I [104].



الشكل 8.1. مخطط لجمل انزلاق في البنية السداسية من النوع Wurtzite.

جمل الانزلاق
{0001} <11-20>
{10-10} <11-20>
{10-10} <0001>
{10-11} <11-20>
{10-11} <11-23>
{11-20} <0001>
{11-22} <11-23>

جدول I.6. جمل الانزلاق الممكنة المتوقعة نظريا في البنية Wurtzite.

يكون إجهاد Peierls أصغريا من أجل الانخلاع ذو شعاع Burgers الأصغر. بإمكان هذا الانخلاع أن يتحرك بسهولة أكبر من الانخلاع ذو شعاع Burgers الأكبر. زيادة على ذلك فإن إجهاد Peierls يكون أصغريا على مستوي الانزلاق بالنسبة لانخلاع حيث شعاع Burgers ثابت. مستويات انزلاق الانخلاعات هي المستويات ذات البعد البيني d الكبير. هذه المستويات هي غالبا كثيفة و ذات قرائن Miller الصغيرة. تعطى d في بنية سداسية من النوع Wurtzite بالعلاقة التالية:

$$\frac{1}{d^2} = 4 \frac{h^2 + kh + k^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (11.I)$$

يعطى إجهاد Peierls (σ_p) بالعلاقة التالية [101]:

$$\sigma_p = \frac{2G}{1-\nu} \exp \frac{-2\pi d}{(1-\nu)|\vec{b}|} \quad (12.I)$$

حيث G معامل القص، ν معامل Poisson، $|\vec{b}|$ طولية شعاع Burgers.

نشير إلى أن الانخلاعات المثالية المنزقة تتفكك (تنشطر) إلى انخلاعات جزئية لأسباب طاقةية. يتجزأ انخلاع مثالي من النوع a الواقع في المستوي (0001) إلى انخلاعين جزئيين وفق العلاقة:

$$\frac{1}{3}[-12-10] = \frac{1}{3}[-1100] + \frac{1}{3}[01-10]$$

إن تفكك الانخلاعات المثالية يؤدي إلى زيادة كثافة الروابط غير المعبأة.

4.2.3.I. الأثر الكهربائي للانخلاعات

إن إدخال الانخلاعات في شبكة بلورية يؤدي إلى حدوث اضطراب في الكمون الدوري للشبكة. بالنتيجة يحدث تغييرا في الخواص الكهربائية، الضوئية و الميكانيكية للبلورة في منطقة الانخلاع. إن وجود الانخلاع في البلورة مسؤول عن وجود الحالات الإلكترونية الموضعية في الحزمة الممنوعة و التي تلعب دور مانحة أو آخذة، أو تحدث التشتت، التفخيخ و الالتحام المؤثر على سلوك حاملات الشحنة، كما دلت على ذلك العديد من القياسات الكهربائية، الضوئية في كثير من أنصاف النواقل. وضع نموذج من قبل Shockley و Read [105] يعزو الآثار الكهربائية التي يحدثها الانخلاع إلى الروابط الكيميائية المكسورة المفترض وجودها في قلب الانخلاع. في هذا النموذج بإمكان كل رابطة غير معبأة أن تمنح أو تأسر إلكترونات. معنى ذلك أن كل حالات هذه الروابط على طول خط الانخلاع تشكل حزمة طاقةية نصف ممثلة تقع في موضع ما في الحزمة الممنوعة. إن وجود الروابط غير المعبأة في انخلاع طرفي في السيليسيوم (Si) و الجرمانيوم (Ge) قد تأكد من تحليل بعض المعطيات، كأطياف الناقلية الضوئية و قياسات مفعول Hall، و رنين سبين الإلكترون [106]. إن الانخلاع اللولبي خال من الروابط غير المعبأة لكن تجزؤه إلى انخلاعين جزئيين 30° بهما روابط غير معبأة يسمح بتوقع تكون الحزمة نصف الممتلئة.

5.2.3.I. تأثير الانخلاع على الالتحام

يعرف عن الانخلاعات في أنصاف النواقل أنها أكثر مراكز الالتحام فعالية. و هو ما يؤثر على تآلق (ضيائية) المادة. إن تكون إشارة التآلق المهبطي (Cathodoluminescence) (CL) عند العيوب في أنصاف النواقل وصف نظريا بشكل تفصيلي [107].

يمكن أن يكون الالتحام ناتج عن العيوب التي تزخر قلب الانخلاع، وبالتالي ليس له أي دور. أو بعبارة أخرى أن حقل التشويه للانخلاع يجذب مختلف العيوب و من ثم فإن فعالية الانخلاع تحدد بواسطة هذه العيوب أيضا.

4.I. طرق تحضير الأكسيد ZnO الحجمي

إن الحصول على بلورات (أحادية) جيدة النوعية و كبيرة الحجم من ZnO ذو أهمية بالغة ليس فقط من الناحية العلمية و لكن أيضا من الناحية التطبيقية. بلورات ZnO الأحادية الجيدة النوعية ذات فائدة كبيرة بالنسبة لمركبات الإرسال فوق البنفسجي (UV) و الأزرق. إن ترسيب شرائح ZnO الجيدة النوعية، المستعملة في المركبات الضوئية و الصوتية خاصة على مساند من نفس المادة يمكن من تقادي: الإجهاد الناتج عن اللاتناسب في معامل التمدد الحراري، سطح مسند – شريحة ذو كثافة عيوب عالية، كما يسمح بالتحكم في القطبية و ببساطة في تصميم المركبات. بالرغم من استعمال Al_2O_3 كمسند لتنمية ZnO بشكل واسع فإن اللاتناسب الشبكي بينهما (18.4%) يؤثر بشكل سلبي على عمل المركب.

تنمية الأكسيد ZnO الحجمي تتم أساسا بأربعة طرق: التدفق، النقل في الطور البخاري، الطريقة الهيدروحرارية و طريقة المصهور.

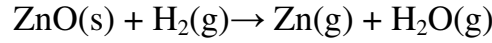
1.4.I. طريقة التدفق (flux)

في هذه الطريقة يتم خلط مسحوق الأكسيد ZnO بـ PbF_2 كمحلول بنسبة حوالي 1 إلى 4. يصهر بعد ذلك الخليط في بوتقة من البلاتين عند درجة حرارة $1040^\circ C$ لمدة ساعتين. ثم تتم عملية تبريد المصهور ببطء حتى $950^\circ C$ بمعدل $5^\circ C/h$. يتم الحصول حينئذ على ZnO وحيد البلورة بأبعاد في حدود $10 \times 10 \times 0.3 \text{ mm}^3$ [108]. تسخن البلورات بعد ذلك في جو من الأكسجين لمدة من الزمن تقدر بحوالي 6 ساعات عند $1000^\circ C$ ، و الغرض من ذلك هو تحسين انتظام توزيع المستويات العميقة المرتبطة بالأكسجين في فضاء الشبكة البلورية. هذه البلورات تبدو لناضرها شفافة مع اصفرار باهت (ضعيف).

2.4.I. طريقة النقل في الطور البخاري (PVT)

تسمح هذه الطريقة بالحصول على بلورات أحادية جيدة النوعية. تتألف التجربة أساسا من قارورة أفقية شبه مغلقة أين يحدث التفاعل. توضع المادة المنبع (مسحوق ZnO النقي) في جهة من القارورة و البليرة المراد تنميتها في الجهة الأخرى. تكون درجة حرارة المنبع (أي المسحوق) T_s و البليرة T_c . تدخل القارورة في فرن أفقي ذو تدرج حراري (شكل 9.I) حيث درجة الحرارة تساوي حوالي $1150^\circ C$ عند المنبع و الفرق بين

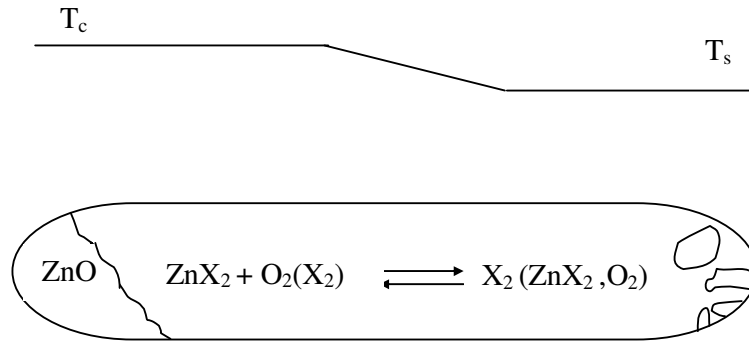
درجة حرارة المنبع و منطقة التبلور يساوي حوالي 50°C. يتم نقل المادة إلى الجهة الأبرد من القارورة بمساعدة غاز حامل كالهيدروجين [109]. في المنطقة الحارة من القارورة يحدث التفاعل :



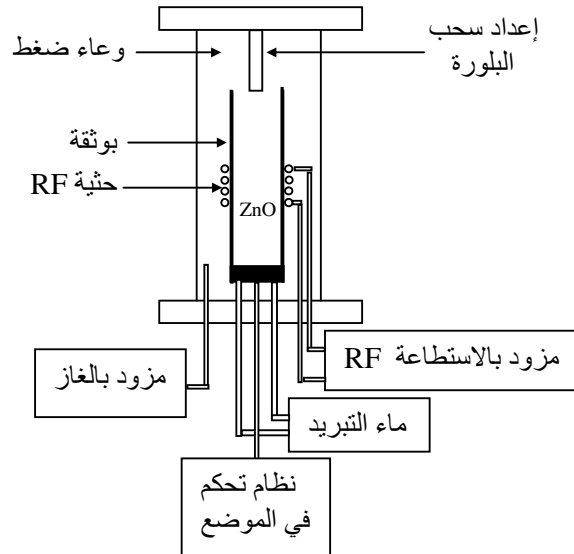
في المنطقة الباردة من القارورة حيث توجد البليرة، يحدث تفاعل معاكس لأجل تكوين الأكسيد ZnO وحيد البلورة. و للحصول على درجة ستوكيومترية عالية تضاف أحيانا كمية صغيرة من بخار الماء. بهذه الطريقة وفي خلال أسبوع تقريبا يكون سمك البلورات المحصل عليها في حدود 1cm و قطرها 3 cm. استعملت مواد نقل أخرى مثل غاز الكلور [110]، الكربون و الميثان [111] لأجل تنمية بلورات ZnO في درجات حرارة بين 950°C و 1000°C. (FWHM) في طيف الانعراج XRD على المستويات (0002) يساوي حوالي 30 arc sec، كما أن لون البلورات برتقاليا وعموما يعزى هذا اللون لفراغات الأكسجين أو لشوائب الكربون.

3.4.I طريقة المصهور (Melt)

تستعمل هذه الطريقة غالبا من قبل Cermet, Inc [112]. يمثل الشكل I.10 جهاز التنمية انطلاقا من المصهور. يتم صهر مسحوق ZnO في درجة حرارة عالية تساوي حوالي 1900°C في بوتقة باستعمال مسخن حثي بتواتر rf. حالما يبلغ المسحوق درجة الانصهار تسحب البوتقة ببطء بعيدا عن المنطقة الحارة لأجل تبلور المصهور. تبدو هذه البلورات شفافة، كما أن (FWHM) في طيف الانعراج XRD على المستويات (0004) يساوي حوالي 125 arc sec.



الشكل 9.I: مبدأ طريقة النقل في الطور البخاري.



الشكل 10.I: رسم تخطيطي لجهاز تنمية البلورات بطريقة المصهور [112].

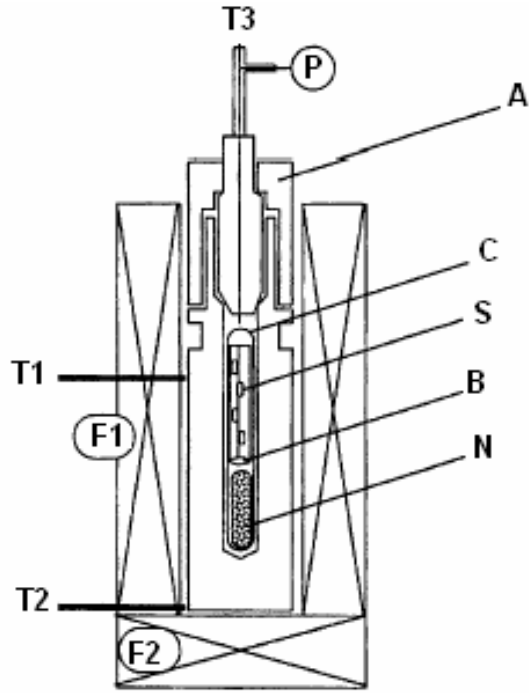
4.4.I. الطريقة الهيدروحرارية (Hydrothermal)

تعتبر هذه الطريقة السبيل الأسهل و الفعال نسبيا للحصول على بلورات كبيرة الحجم نسبيا و ذات نوعية جيدة من الناحية البنيوية [113]. لكنها بالمقابل تتميز بإمكانية دخول الهالوجينات مثل K و Li و بعض الشوائب المعدنية و هو ما قد يؤثر و بشكل سلبي على خواص البلورة المنماة بهذه الطريقة. يبين الشكل 11.I رسما تخطيطيا لجهاز التنمية. توضع مجموعة بليرات أحادية معلقة بسلك من البلاتين (Pt) و مسحوق الأكسيد ZnO مع المحلول KOH (3mol/l) ، LiOH (1mol/l) في بوتقة من البلاتين. تغلق البوتقة بإحكام بسدادة ملحمة و توضع في جهاز الضغوط العالية. يوضع الجهاز في فرن عمودي ذو منطقتين. ترفع درجة حرارة الجهاز حتى حوالي 300°C - 400°C و الضغط إلى حدود 80 MPa - 100 MPa. درجة حرارة البليرات تكون أقل بحوالي 10°C عن درجة حرارة المسحوق. تقاس درجة حرارة النمو بواسطة مزدوج حراري. تضاف أيضا كمية من الماء الثقيل (H₂O₂) إلى المحلول للحصول على زيادة في الأكسجين. يتم الحصول على بلورات ZnO بأبعاد في حدود 10 mm خلال أسبوعين. معدل النمو في الاتجاه [0001] يكون حوالي 0.25 mm/J و يقل عنه معدل النمو في الاتجاه [000-1] بحوالي ثلاثة مرات [114]. بلورات ZnO تكون محاطة بالأوجه (0001)، (10-11)، (10-10)، (10-1-1)، (000-1) [110]. نشير إلى أن شكل البلورات المحصل عليها يعتمد على المنشط و قاعدية المحلول و أيضا على هيئة البليرات، كما أن (FWHM) في طيف الانعراج XRD على المستويات (0002) يساوي حوالي 8 arc sec. يتغير لون البلورات من وجه لآخر كون النمو غير متماثل المناحي، إذ يعتمد معدل النمو على توجه السطح.

5.I. الهيدروجين في ZnO

1.5.I. تأثير الهيدروجين على ZnO

أخذت الأبحاث حول تأثير الهيدروجين على أنصاف النواقل في الوقت الحاضر حيزا كبيرا من الاهتمام و العناية، نظرا لما له من أثر سواء من الناحية التكنولوجية أو العلمية. فالهيدروجين عنصر قد لا يخلوا منه مكان، ينتشر بيسر و سرعة لصغر حجمه و قد درس سلوكه في المواد منذ أمد بعيد. يتفاعل الهيدروجين بقوة مع العيوب في أنصاف النواقل حيث استعمل كثيرا في تخفيض تركيز الروابط غير المعبأة [115]. قد لوحظ تخميل لحدود الحبيبات بواسطة الهيدروجين في السليسيوم (Si) فهو يسمح بتخفيض الحواجز الطاقة المرتبطة بهذه الحدود و يقلل من التحام الحاملات الأقلية فيها [116].



الشكل 11.1: مخطط مبسط لجهاز تنمية البلورات في الطريقة الهيدروحرارية.
 F: الفرن (2.1)، T: مزدوجات حرارية للمراقبة (2.1) والضغط (3)، P: مقياس الضغط،
 A: غطاء. C: بوتقة من البلاتين، S: بلورات حبيبية، N: مغذي، B: مانع [111].

كما لوحظ أيضا تخميل للحالات السطحية و للمراكز العميقة [117-120]. في GaAs من النوع n وجد نقصان في تركيز الحاملات الحرة و ذلك بعد تعريضه لبلازما هيدروجين، عكس النوع p. المعالجة بالهيدروجين (الهدرجة) لبلورات CdTe قبل التشويه اللدن أدت إلى تناقص في تركيز الآخذات و المانحات بسبب تفاعلها مع الهيدروجين و توقف ارتفاع الحاجز الكموني قبل و بعد عملية التشويه. لوحظ تناقص في تركيز الآخذات بسبب تفاعل الهيدروجين مع فراغ الكاديوم و زيادة في تركيز المانحات بسبب تفكيك المركبات (In, V_{Cd}) [121]. كل هذا يسمح لنا بالقول أن دخول الهيدروجين في نصف الناقل يحدث تغييرات ذات معنى في الخواص الكهربائية و الضوئية للمادة، قد تكون مرجوة و قد لا تكون كذلك.

من المفيد إذن دراسة تفاعل الأكسيد ZnO مع الهيدروجين. ينتشر الهيدروجين بسرعة كبيرة داخل ZnO حتى عند درجة حرارة 100°C. فقد وجد أن عمق دخوله يتعدى 15µm عند 200°C عند تعريض الأكسيد لبلازما الهيدروجين [122]. وجد أيضا أن الهيدروجين سهل الاندماج داخل ZnO الوحيد البلورة عند تعريض هذا الأخير لبلازما الهيدروجين عند درجة حرارة معتدلة (100-300°C). عمق النفوذ يتعدى 25µm عند 300°C لمدة نصف ساعة من الزمن بمعامل انتشار حوالي $8.10^{-10} \text{cm}^2/\text{V.S}$ لـ H₂ ، بآلية انتشار انغراسية. كما وجد أن الهيدروجين الداخل يغادر العينات بتسخينها في درجة حرارة تساوي أو تتعدى 500°C [123]. تعريض الأكسيد ZnO لبلازما الهيدروجين (أو الديوتيريوم) (rf) يؤدي إلى انتشاره فيه وفي درجات حرارة منخفضة نسبيا. فقد ازداد تركيز الحاملات الحرة بعد التعرض للبلازما بحوالي 3 مرات. هذا السلوك يمكن أن يكون ناتجا عن تخميل الشوائب المعوضة بتكوين مركبات متعادلة كهربائيا بانتشار الهيدروجين [124].

إن سلوك الهيدروجين في الأكسيد ZnO غير عادي. ففي كل أنصاف النواقل المدروسة لحد الآن عدا ZnO وجد سواء نظريا أو تجريبيا أن الهيدروجين يتصرف كشائبة مخالفة [125]. في النوع p ينضم الهيدروجين كـ H⁺ وفي النوع n كـ H⁻، دائما يكون دوره مضادا للناقلية السائدة في المادة. هذا السلوك يحول دون تصرفه كمطعم، يعني أن يكون منبعا للناقلية. أما في ZnO فقد وجد أن الهيدروجين يكون دائما في الحالة الشحنية الموجبة (H⁺)، يعني أنه يتصرف دائما كمانحة [93].

الهيدروجين شائبة من الممكن جدا أن تنضم عن غير قصد (فضلا عن القصد من ذلك) خلال النمو أو العمليات التي تليه. يمكن أن يكون حاضرا في كل طرق التحضير، فهو موجود في كل مكان و من الصعب نزعه من الوسط الذي تنمى فيه البلورات. رابطته القوية مع الأكسجين تجعله شديد النفوذ في ZnO .

تجريبيا أشير إلى تصرف الهيدروجين كمانحة في ZnO سنة 1950 [128-126]. كان الأكسيد ZnO أول نصف ناقل درس تأثير الهيدروجين عليه بشكل منهجي. لوحظت زيادة الناقلية في النوع n عندما ينتشر الهيدروجين فيه [127].

في الوقت الحاضر يستعمل قياس الناقلية بدلالة درجة الحرارة لاشتقاق انحلالية الـ H في ZnO. وجد أن طاقة التفاعل: $H_2(gas) \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ تساوي 3.2 eV أو 1.6 eV لكل ذرة H و هي قيمة متوافقة مع طاقة تكوين الـ H^+ في ZnO [93].

أثبتت تجارب حديثة منطقيا طبيعة الهيدروجين كمانحة. فقد لوحظت زيادة في الناقلية عند التعرض لـ H_2 [129]. وأيضا عند إدخال الهيدروجين بواسطة غرس البروتون متبوع بتسخين عند $200^\circ C$ [130]. أيضا وجد أن تعريض الـ ZnO لبلازما هيدروجين يخمل الانبعاث في الأخضر و يقوي الانبعاث الإكستوني [108، 131، 132] و يعدل الفعالية التحفيزية و امتزاز الغازات [133].

2.5.I. تقنيات إدخال الهيدروجين في ZnO

يتم إدخال الهيدروجين في ZnO بتقنيات مختلفة:

- الانتشار بواسطة التسخين الحراري في جو من الهيدروجين، في درجة حرارة تتعدى $300^\circ C$ لمدة حوالي 3 ساعات [134].

- تعريض ZnO لبلازما الهيدروجين (H_2)، في مفاعل تواتره 13.56M Hz في درجة حرارة معتدلة ($100-300^\circ C$) و استطاعة منخفضة نسبيا [123، 124، 135]. أو أن تواتر المفاعل يساوي 2.45G Hz في درجة حرارة $\sim 400^\circ C$ و استطاعة عالية نسبيا [108، 132].

- الغرس المباشر للهيدروجين (قذف العينة بسيل من الهيدروجين) تحت طاقات و تيارات الـ H_2 أو H^+ متحكم بها [123].

3.5.I. تفاعل الهيدروجين مع السطوح القطبية

بالرغم من أن العديد من الأبحاث كرسست لدراسة تفاعل الهيدروجين مع ZnO، فإن القليل منها اهتمت بتفاعل السطوح (000-1) و (0001) القطبية مع الهيدروجين. الوجهان Zn (0001) و O (000-1) مختلفان من الناحية البنوية و الكيميائية [136]، و قد وجد أن الخواص الضوئية [137] و الكهربائية [138]، الاستقرار الحراري [139]، اندماج (ضم) العيوب و فعالية التطعيم [140] و إمتزاز و تفاعلية الغازات تتأثر بالقطبية.

في دراسة حديثة وجد أن تفاعل السطوح القطبية Zn (0001) و O (1-000) مع الهيدروجين يعتمد على القطبية [135]، إذ أن السطوح Zn (0001) تتفاعل بشدة مع الهيدروجين و النتيجة تمزق الشبكة و تكوين تجمعات Zn وفق المعادلة: $ZnO + H \rightarrow OH + Zn$. في حين أن التفاعل مع السطوح O(1-000) ينتج سطوحا مستوية لامعة منتهية بـ OH.

6.I. تطعيم ZnO

أغلب الدراسات التي تعنى بالتطعيم تتم في الشرائح المنمأة بالطريقة MBE أو الترسيب الليزري الوميضي PLD. الشرائح غير المطعمة عادة من النوع n. تركيز الإلكترونات فيها عال بسبب العيوب الذاتية. Zn_i هو أحد المرشحين كمانحة مهيمنة بطاقة تأيين بين 30-50 meV [109]. هناك مرشح آخر قوي هو الهيدروجين بطاقة تأيين 30 meV [86]، هذا الترشيح يدعمه كون الهيدروجين حاضر في كل طرق تحضير ZnO ومن تم إمكانية انتشاره داخله. التطعيم بالعناصر: Al، Ga، In يمكن أن يؤدي إلى بلوغ الناقلية مستوى عال. أي أن المقاومة ضعيفة و هو ما يسمح باستخدام شرائح الـ ZnO هذه كتماسات أومية شفافة. عكس النوع n فالنوع p لم يتم الحصول عليه إلا حديثا. هذا الأمر غالب الحدوث في أنصاف النواقل ذات الحزمة الممنوعة الكبيرة، حيث من الصعوبة بمكان الحصول على النوعين (n و p) معا و بيسر. في ZnO أغلب العناصر (المطعمات) المرشحة لبلوغ النوع p تولد مستويات طاقة آخذة عميقة و بالتالي مساهمتها في النقل قليلة. هناك طريقتان ممكنتان للحصول على النوع p: الأولى هي التطعيم بعناصر المجموعة I مثل Li، Na، K بحيث تشغل المواقع Zn. والثانية هي التطعيم بعناصر المجموعة V مثل N، P، As بحيث تشغل المواقع O. تبقى عناصر المجموعة V هي الواعدة في هذا المجال و يظل الـ N فيها المرشح الأفضل [141].

7.I. تطبيقات الأكسيد ZnO

في السنوات السابقة استعمل الأكسيد ZnO على شكل مسحوق أو شرائح متعددة البلورات أو أمورفية في كثير من التطبيقات نذكر منها: واقى، في مواد التجميل (مساحيق الوجه)، الطب، المقاومات المتغيرة، محساس غاز، أجهزة الأمواج الصوتية (SAW , BAW) والذاكرات الفيرو-كهربائية. شرائح ناقلة شفافة، محفزات و محفزات ضوئية، المحولات الكهروإجهادية، صناعة الطلاء ، صناعة المطاط، يدخل في صناعة الزجاج، مادة لامعة (مضيئة) (غالباً في المجال الأخضر)، الخلايا الشمسية و...أخرى.

في الأجهزة الضوئية قصيرة الطول الموجي و الأجهزة الإلكترونية عالية الاستطاعة و التردد و المسوقة في الوقت الحاضر، يعتبر GaN في طليعة أنصاف النواقل ذات الحزمة الممنوعة الكبيرة المستعملة فيها. من أهم تطبيقاته في التكنولوجيا المتقدمة نذكر:

(أ) الثنائيات الباعثة للضوء (LEDs)

تشكل الـ LEDs سوقاً مهمة حيث تستعمل في الإشارة، شاشات العرض الملونة، و أيضاً منابع للضوء الأبيض و بالخصوص في الإضاءة العمومية.

(ب) ثنائيات القطب اللايزرية (LDs)

تستعمل الـ LDs في الاتصالات (الألياف البصرية مثلاً) ، وكذا في طبع و تخزين المعلومات (الطابعات الليزرية، CD، DVD)، حيث على سبيل المثال تنتقل قدرة التخزين لـ DVD من 2.9 GO إلى 30 GO إذا تغير الطول الموجي من (635-650) nm إلى 410 nm.

(ج) الكواشف فوق البنفسجية UV

تنتج الشمس كمية كبيرة من الإشعاعات UV، حيث يمتص جزء كبير منها من قبل طبقة الأوزون و غازات الجو. فقط الإشعاعات ذات الطول الموجي الأكبر من 280 nm تصل الأرض. كواشف الإشعاعات UV على الأرض و التي تسمى "القناع الشمسي" تكشف الإشعاعات في المجال (265-280) nm و هي المنطقة حيث تقل فيها الإشعاعات الطفيلية. هناك تطبيقات متعددة للكواشف UV سواء مدنية أو عسكرية مثل الكشف الشخصي في وسط غني بالإشعاعات UV، كشف الحرائق، تحديد أو توجيه الصواريخ.

للأكسيد ZnO حزمة ممنوعة E_g قريبة جدا من نصيرتها في GaN وله بنية بلورية مشابهة لبنية GaN ومن تم إمكانية استعماله بدلا من GaN في ميادين استعمال هذا الأخير. من أهم مزايا ZnO هي طاقة ربط المثار الحر العالية (60 meV مقابل 28 meV في GaN) و توفر تقنيات متطورة لتنمية بلورات أحادية كبيرة نسبيا و شرائح عالية النوعية وهو ما قد يزيد من فعالية و مردودية الأجهزة المرتكزة على ZnO. لذلك أصبح هذا الأخير محل بحث و اهتمام كبيرين لاستعماله في مجال الإلكترونيات و التكنولوجيات المتقدمة. من بين أهم التطبيقات الممكنة له:

- ثنائيات باعثة للضوء (LEDs) في المجال الأخضر- الأزرق، البنفسجي و فوق البنفسجي من الطيف [143،142].

- مسند لتنمية GaN حيث اللاتناسب الشبكي بينهما يقدر فقط بـ 1.8% [144].

- ثنائيات ليزيرية (LDs) تعمل في المجال الأزرق و فوق البنفسجي من الطيف [145].

- ترانزستورات تعمل في درجات حرارة مرتفعة و تحت استطاعات عالية (تستعمل في الرادارات و الاتصالات) [146].

- كواشف ضوئية تعمل في المجال فوق البنفسجي و المرئي [147-149].

- بسبب الناقلية الجيدة و النفاذية العالية في المجال المرئي من الطيف، تستعمل شرائح ZnO بشكل واسع

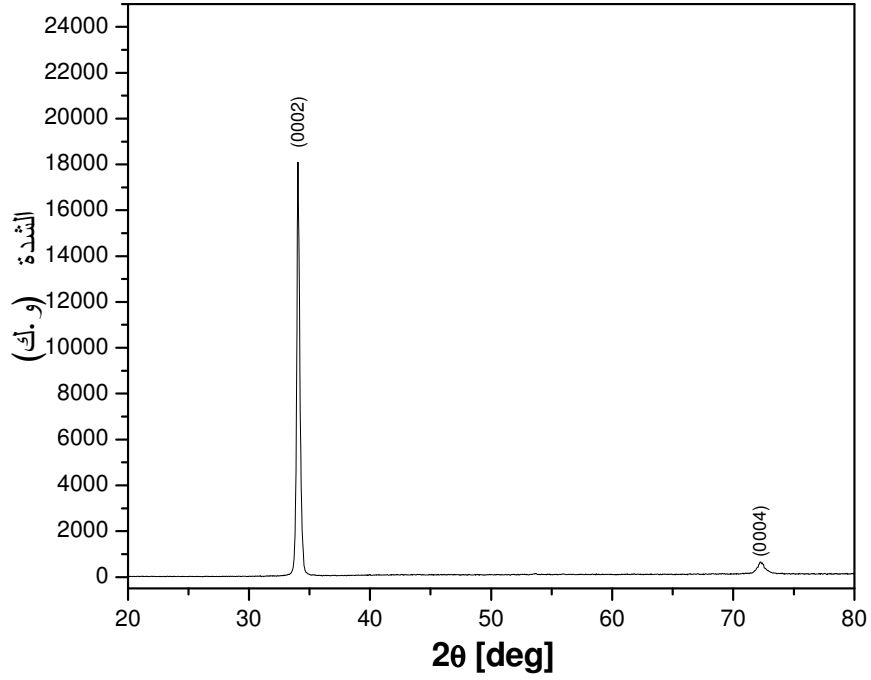
كنواقل شفافة في الأجهزة الإلكترونية- ضوئية كالأخلايا الشمسية و شاشات العرض البلورية السائلة [150].

1.II. العينات و عملية التحضير

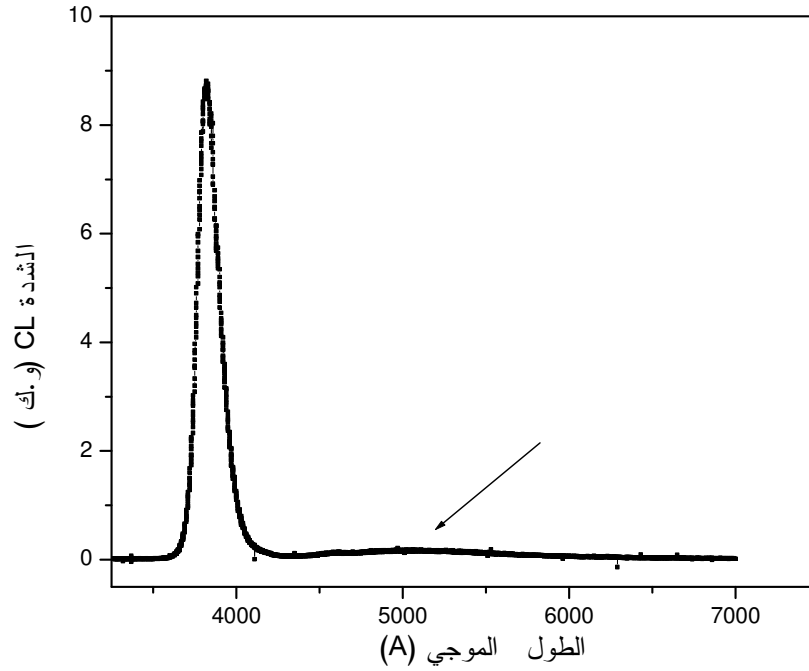
العينات المستعملة (الأكسيد ZnO وحيد البلورة) عديمة اللون، شفافة بالمشاهدة بالعين المجردة. لها سطحان: أحدهما مصقول و هو الوجه (000-1)O و الآخر غير مصقول و هو الوجه Zn(0001). تم الحصول عليها من مؤسسة Cermet, Inc (Atlanta, Georgia, USA). تقدر مساحة السطح بحوالي 25 mm^2 و السمك يساوي 0.5 mm. أظهر التحليل بالأشعة X الذي أنجز بجامعة جيغل باستخدام جهاز انعراج من نوع BRUKER axs D8 ADVANCE باستخدام الإشعاع $\text{Cu} - \text{K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) النوعية الجيدة للعينات من الناحية البنيوية (شكل 1.II). كما أن ظهور القمم (000l) فقط في الطيف يشير إلى أن البلورات ذات توجه عالي.

العينات غير مطعمة، من النوع n. يقدر تركيز الحاملات (الإلكترونات) فيها بحوالي 10^{17} cm^{-3} و مقاومة تقدر بـ $0.2 \Omega \text{ cm}$ ، حركية الحاملات تقدر بـ $204 \text{ cm}^2/\text{VS}$. تقدر كثافة الانخلاعات بأقل من 10^4 cm^{-2} . وسائط الشبكة هي $a = 3.2499 \text{ \AA}$ و $c = 5.2056 \text{ \AA}$. يمثل الشكل 2.II طيف الناقل المهبطي (CL) للعينات المستعملة في هذه الدراسة. نلاحظ عموماً قمتين: الأولى شديدة عند حوالي 387nm و الثانية ضعيفة جداً عند حوالي 550nm مرتبطين عموماً بالمشاترات و بالعيوب (فراغات الأكسجين مثلاً) على الترتيب [153-151].

قبل إجراء أية تجربة نقوم بتنظيف العينات بشكل بسيط بواسطة الأسيتون و الميثانول و باستخدام الأمواج فوق الصوتية.



الشكل 1.II: طيف انعراج أشعة X للعينات الأصلية.



الشكل 2.II: طيف التآلق المهبطي (CL) للعينات الأصلية.

2.II. تقنيات الدراسة

1.2.II. التألق المهبطي (Cathodoluminescence):

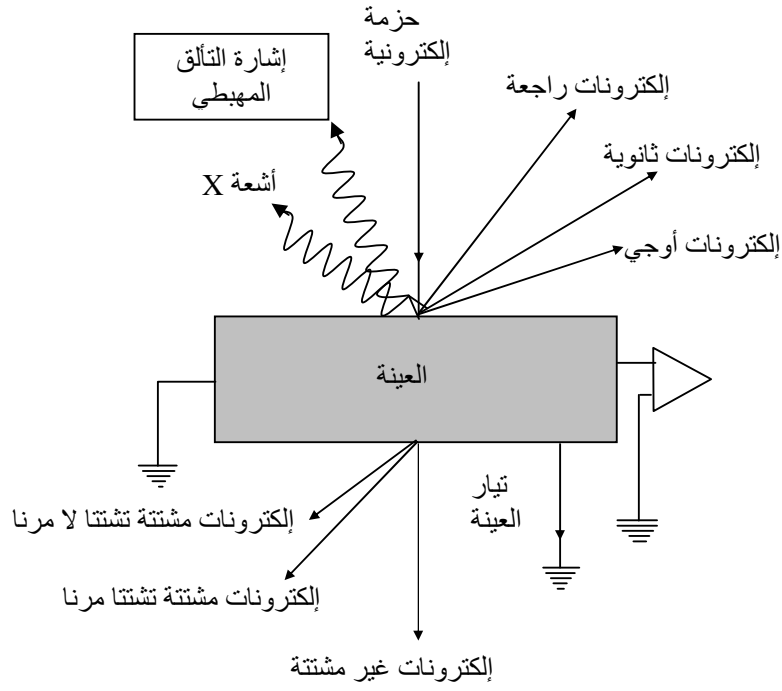
التألق المهبطي (CL) هو واحد من حاصل قصف هدف غير معدني (مادة نصف ناقلة) بواسطة إلكترونات عالية الطاقة (شكل 3.II). يمثل التألق المهبطي (CL) انبعاث الضوء المرتبط بإثارة المادة الهدف بواسطة الحزمة الإلكترونية. إثارة إلكترونات تكافؤ ذرات نصف الناقل بواسطة القصف الإلكتروني تؤدي إلى تكوين كمية من الأزواج إلكترون-ثقب (e - h) داخل البلورة. العودة إلى الحالة الأساسية بالتحام هذه الأزواج من جديد يمكن أن تتم كما يلي:

- إما مصحوبة بإصدار إشعاع ضوئي و هو ما يسمى بالتألق المهبطي.
- وإما بشكل غير مشع و من ثم تتبدد الطاقة داخل المادة في شكل حرارة (تولد فونونات) أو حدوث آليات إلكترونية أخرى (مثل انبعاث Auger).

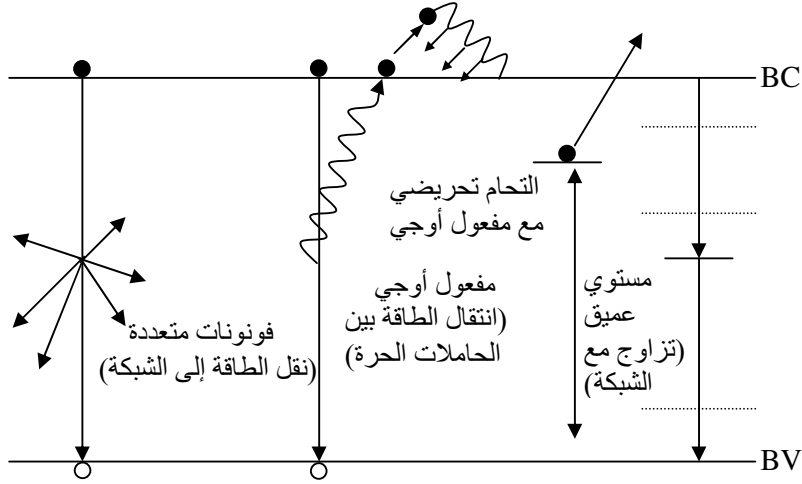
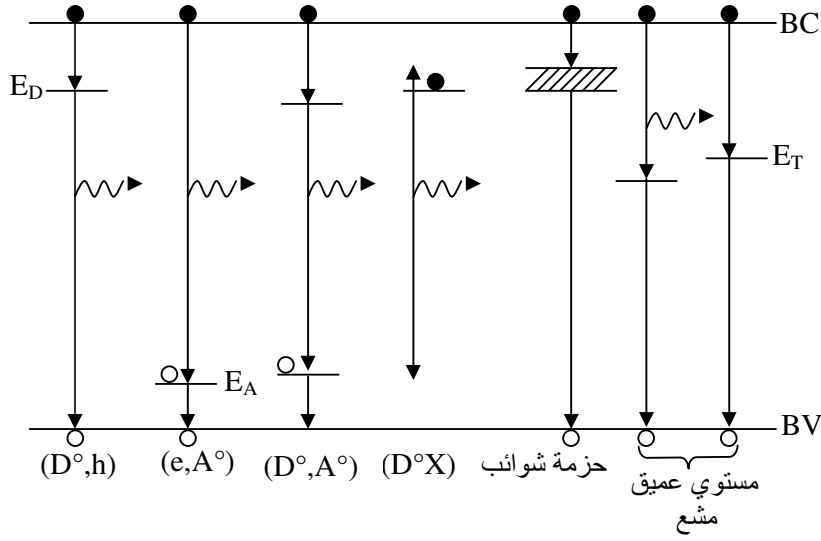
يمكن أن يحدث الالتحام المشع بواسطة الانتقالات بين حزمة النقل (E_c) وحزمة التكافؤ (E_v) (يسمى بالانتقال الأساسي) أو بواسطة المثارات الحرة (E_{el})، أو أن الانتقالات المشعة تكون مرتبطة بالشوائب والعيوب (مثار مرتبط بمانحة أو بأخذة، الانتقال حزمة - مستوي، الانتقال مانحة - أخذة) كما في الشكل 4.II. من هنا فإن طاقة فوتون منبعث تساوي الفارق الطاقى بين المستويات الطاقية الابتدائية و النهائية للإلكترون المثار. في كثير من الحالات يمكن أن تتصرف العيوب الشبكية وبالأخص الانخلاعات كمراكز التحام غير مشعة. بشكل عام تظهر صور التألق المهبطي لنصف ناقل ذو حزمة ممنوعة مباشرة و في أن واحد:

- مناطق مضيئة حيث تحدث الانتقالات المشعة و تكون مباشرة بين مستويات طاقة الإلكترونات و الثقوب (هذه المناطق من المادة خالية من العيوب).
- مناطق معتمة أو سوداء بسبب وجود العيوب الشبكية (الانخلاعات، الترسبات، حدود و شبه حدود الحبيبات). هذه العيوب هي أصل الآليات المشعة ذات الفعالية القليلة أو غير المشعة كلية. في حالة المواد ذات مستوى التطعيم العالي يمكن ملاحظة هالة مضيئة حول نواة معتمة، تفسر عموماً بترسب الذرات الدخيلة على الانخلاعات و هو ما يؤدي إلى زيادة نقاوة المنطقة المحيطة [155].

يعتبر مجهر المسح الإلكتروني (SEM) أداة جد مفيدة لإنجاز تجارب التألق المهبطي (CL). أنماط عمل مجهر المسح الإلكتروني هي :



الشكل 3.ii: الإشارات الناتجة عن قذف نصف ناقل بحزمة إلكترونية مسرعة.



الشكل 4.11: الانتقالات الإلكترونية في نصف ناقل:
 (أ) مشعة انطلاقاً من مستويات شائبة في الحزمة
 الممنوعة.
 (ب) مثال عن الانتقالات غير المشعة.

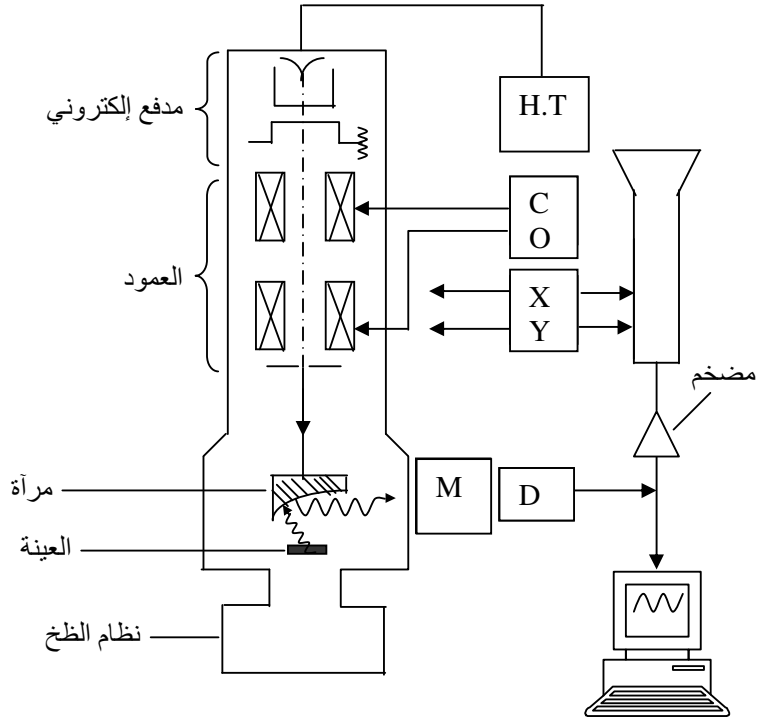
- النمط الإصداري: الإلكترونات الثانوية.
- النمط التآلي: التآلق المهبطي و الفلورة X .
- النمط الناقلي: تيار الحث.

تستعمل المنظومة الإلكترونية- ضوئية للمجهر في إنتاج حزمة إلكترونية مركزة ذات طاقة عالية لإثارة منطقة صغيرة من العينة. قطر الحزمة الإلكترونية في مجهر المسح الإلكتروني من رتبة ميكرومترية و تصل حتى نانومترية. يتعلق الحجم المثار من العينة بجهد تسريع الحزمة الإلكترونية (أي الطاقة). طاقة الإلكترونات تمتد من 2 keV حتى 50 keV و تيار يمكن أن يبلغ $0,1\mu A$. قطر الحجم الذي يتم سيره يمتد من عشرات النانومترات إلى بعض الميكرونات. يتم تجميع الضوء المنبعث من هذه المنطقة بواسطة نظام تجميع ضوئي (مرايا)، و يتم الحصول على طيف ضوئي باستخدام مطياف وحيد اللون مع كاشف ضوئي عالي الفعالية. بتغيير طاقة الحزمة الإلكترونية يمكن تشكيل لوحة في العمق للخواص الضوئية للعينة. هناك العديد من المتطلبات فيما يخص العينات المستعملة. ينبغي أن تكون العينة ناقلة كهربائيا لأجل الحصول على تحليل فضائي و طيفي عالي. كما يجب أن تكون العينة مستقرة تحت تأثير شعاع الحزمة الإلكترونية. إن جودة التصوير تتطلب جرعة إلكترونية عالية ومن ثم ضرورة أن تكون العينة غير حساسة نسبيا للحزمة. كما ينبغي تفادي العينات التي تتدهور حالتها حين تعرضها للحزمة الإلكترونية. عملية التبريد (عند الهليوم أو النتروجين السائل) تكون مهمة أحيانا من أجل ملاحظة الانتقالات الضوئية في غياب التأثير الحراري.

1.1.2.II. التجربة المحققة على مجهر المسح الإلكتروني في النمط CL

مجهر المسح الإلكتروني المستعمل من النوع (Jeol JSM 800) مجهز بملحقات خاصة بتجارب التآلق المهبطي (CL) لدراسة سلوك العيوب في عينات نصف ناقلة. يمثل الشكل 5.II رسما تخطيطيا لمجهر المسح الإلكتروني المستعمل. تعطى مبادئ عمل المجهر في النمط CL كما يلي:

يتم تركيز الإلكترونات المنبعثة من المهبط (1) بواسطة منظومة إلكترونية ضوئية (2) على سطح العينة (3). يتم تجميع الإشعاع CL بواسطة منظومة ضوئية ليمرر عبر مطياف وحيد اللون نحو كاشف ضوئي (S20 R) لأخذ الصورة أو الطيف.



التألق المهبطي

نظام إلكتروني

M- مطياف وحيد اللون
D- كاشف

H.T- توتر عالي
X-Y مسح البقعة الإلكترونية
C-O تغذية المركز و العدسة

الشكل 5.II: مخطط لمجهر المسح الإلكتروني.

2.1.2.II. وصف الإشارة SEM-CL

يصف الشكل 6.II مختلف العمليات التي تحدث في تجارب التألق المهبطي سواء المتعلقة بالفوتونات أو بحاملات الشحنة. يمثل سلوك الحاملات أولاً بواسطة دالة توزيع كثافة الحاملات الأقلية المتولدة $g(r)$ ، مسافة انتشار الحاملات الأقلية $L = \sqrt{D\tau}$ و زمن الحياة في الحالة المشعة τ_r و غير المشعة τ_{nr} اللذان يحددان معدلي الالتحام الموافقين R_r و R_{nr} .

تعرف إشارة الطيف CL كتدفق الفوتونات التي تغادر سطح العينة و المجموعة بواسطة مطياف مثالي [155]، و تعطى بتكامل معدل الالتحام المشع على كامل حجم العينة Ω_s مع إدخال تصحيح بسبب الامتصاص الضوئي $\alpha(h\nu)$ و الانعكاس الكلي عند سطح العينة من أجل زوايا مغادرة أكبر من الزاوية الحرجة θ_c [156] :

$$I_{CL}(U_B, h\nu) = Q(h\nu, r) \int_0^{\theta_c} \sin \theta \cdot d\theta \cdot \int_{\Omega} d^3r \frac{q(r)}{\tau_r} \cdot e^{-\alpha(h\nu) \cdot Z / \cos \theta} \quad (1.II)$$

حيث Q تعبر عن التوزيع الطيفي الداخلي بالنسبة للالتحام المشع.

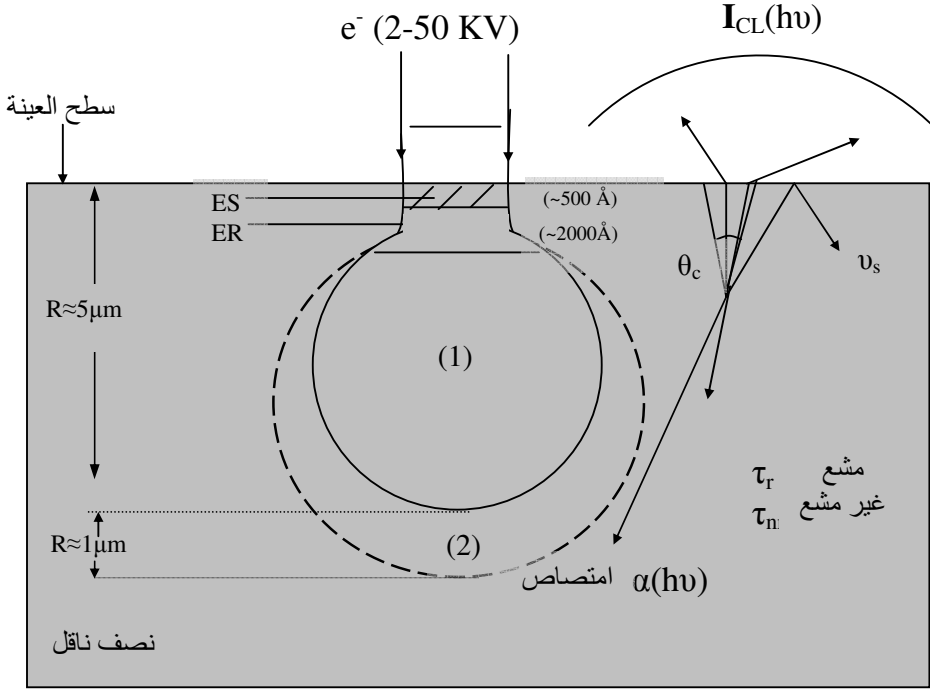
لتكوين الصورة، تخضع الإشارة (الكهربائية) إلى معالجة توافقية (synchronisation) مع مسح المسبر الإلكتروني.

2.2.II. التألق الضوئي (Photoluminescence):

هي طريقة تقصي غير هدامة (ناعمة)، جد فعالة لدراسة الخواص الضوئية للمواد، وهي من بين الطرق التجريبية المستعملة بشكل واسع في دراسة أنصاف النواقل و خصوصاً ذات الحزمة الممنوعة الكبيرة. تعطينا هذه التقنية معلومات دقيقة حول المستويات الطاقية الواقعة في الحزمة الممنوعة و الناتجة عن العيوب الموجودة في نصف الناقل، لكنها بالمقابل لا تعطي نتائج كمية للعيوب الموجودة، وهو ما يحتم علينا استعمال طرق أخرى للتحليل الكمي.

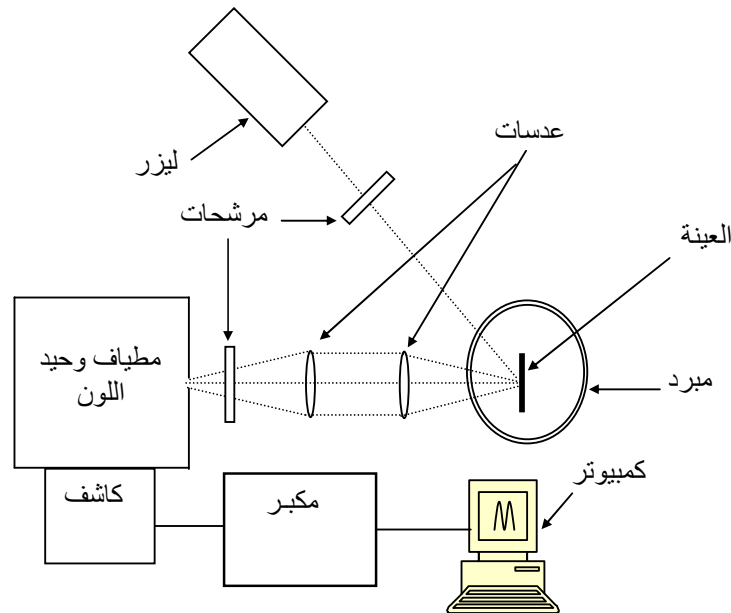
تقوم هذه الطريقة على تحليل طيف الانبعاث الضوئي بالعودة إلى الحالة الأساسية لإلكترونات و ثغوب البلورة المثارة بواسطة حزمة ضوئية منبعثة من مصدر ليزري أو من مصباح مملوء بغاز تحت ضغط عالي و ذات طاقة أعلى من قيمة الحزمة الممنوعة للمادة المثارة. يمثل الشكل 7.II رسماً تخطيطياً لمبدأ تقنية التألق الضوئي (PL). يتكون الجهاز المستعمل من الأجزاء التالية:

(1) منبع للضوء ، قد يكون مصباحاً مع مطياف وحيد اللون، أو ليزر بطول موجة ملائم.



(1) منطقة التفاعل الإلكتروني مع المادة و توليد الحاملات
 (2) منطقة الالتحام المشع CL للأزواج إلكترون - ثقب

الشكل 6.II. التحليل الفضائي لمجهر المسح الإلكتروني في النمط CL.



الشكل 7.II. رسم تخطيطي لمبدأ تقنية التألق الضوئي.

- (2) حامل للعينة قد يكون مبرد (cryostat) ضوئي.
- (3) مرشحات و أدوات تجميع ضوئية. المرشحة الأولى تكون في طريق الحزمة الضوئية الواردة لاختيار الطول الموجي المرغوب. و الثانية في طريق أشعة التآلق الضوئي لتوقيف شعاع الليزر المشتت.
- (4) عنصر محلل من أجل التحليل الطيفي للإشارة PL و هو عموما عبارة عن مطياف وحيد اللون (monochromateur).
- (5) كاشف ضوئي (PM) مع مضخم إشارة. يتحكم في التجربة بواسطة كمبيوتر.

في الطيف PL تمثل الخطوط الملاحظة عموما الإشعاعات المرتبطة بالالتحامات التالية:

- X- التحام المثار الحر.
- DX- التحام المثار المرتبط بمانحة.
- AX- التحام المثار المرتبط بأخذة.
- D-A- الالتحام بين مانحة و أخذة و أيضا الارتداد الفونوني LO.

و لفهم التآلق في أكسيد الزنك (ZnO) بشكل أحسن نعطي لمحة وجيزة عن الالتحامات المشعة فيه.

(أ) المثارات الحرة

تتكون حزمة النقل في ZnO المتبلور بالشكل Wurtzite أساسا من الحالات شبه-s ذات التناظر Γ_7^c ، في حين تتكون حزمة التكافؤ من الحالات شبه-p و التي تنشطر إلى ثلاثة مستويات بسبب تأثير الحقل البلوري و التفاعل سبين-مدار [157]. أطيف الامتصاص و الانبعاث الذاتي بالقرب من الحزمة الممنوعة تكون غالبا ناتجة عن الانتقالات من هذه الحزم الثلاث. انتقالات المثارات الحرة الموافقة من حزمة النقل إلى هذه الحزم الثلاث أو العكس يرمز لها بـ A، B، C. و فيما يلي جدولاً ببعض خطوط الانبعاث المرتبطة بهذه المثارات الحرة الملاحظة في ZnO وحيد البلورة.

X_C^2	X_C^1	X_B^2	X_B^1	$X_A^2(\Gamma_6)$	$X_A^2(\Gamma_5)$	$X_A^1(\Gamma_6)$	$X_A^1(\Gamma_5)$	المرجع
			3.3898	3.4206	3.4220	3.3757	3.3771	[158]
			3.3895	3.4209	3.4221	3.3756	3.3773	[159]
						3.3775	3.3793	[160]
			3.385				3.378	[161]
	3.55(295K) 3.60(77K)		3.45(295K) 3.516(77K)				3.40(295K) 3.455(77K)	[162]
3.4679		3.429			3.4231			[163]
	3.4696		3.4331		3.4243		3.3931	[164]
	3.4208		3.3828				3.3768	[165]
3.4722	3.4264	3.4324	3.3856		3.4282		3.3781	[166]

الجدول II.1. القم الطاقة للمثارات الحرة مقدرة بالـ (eV) في أكسيد الزنك وحيد البلورة.

(ب) المثارات المرتبطة

المثارات المرتبطة هي انتقالات لا ذاتية مرتبطة بالذرات المطعمة أو العيوب و التي تكون دوما حالات إلكترونية في الحزمة الممنوعة ومن ثم تؤثر على عمليات الإصدار و الامتصاص الضوئي. تتعلق الحالات الإلكترونية للمثارات المرتبطة بشكل قوي بالمادة، وخصوصا ببنية الحزمة الطاقية . نظريا يمكن للمثارات أن ترتبط بالمانحات و الأخذات سواء المتعادلة كهربائيا أو المشحونة. المثارات المرتبطة بالمانحات و الأخذات المتعادلة كهربائيا هي أهم الحالات في المواد ذات الحزمة الممنوعة المباشرة. في الأكسيد ZnO جيد النوعية، المثار المرتبط بالمانحة المتعادلة (D^0X) هو المسيطر غالبا بسبب وجود المانحات بقصد (التطعيم) أو من غير قصد و/ أو العيوب شبه المانحة. في المواد التي تحوي أخذات تظهر المثارات المرتبطة بالأخذات. التحام المثارات المرتبطة يظهر في الحالة النموذجية كخطوط حادة في الطيف PL بطاقات مميزة لكل عيب. وجد أن كثير من هذه الخطوط تقع في مجال طاقي ضيق يمتد من 3.348 eV إلى 3.374 eV في ZnO. و فيما يلي جدولاً ببعض قمم الطاقات للمثارات المرتبطة الملاحظة في ZnO وحيد البلورة.

المرجع	المثارات A المرتبطة بالأخذات المتعادلة	المثارات A المرتبطة بالمانحات المتعادلة	المثارات B المرتبطة بالمانحات المتعادلة
[158]	3.3564 ، 3.3530 ، 3.3481	3.3618 ، 3.3605 ، 3.3598 3.3664 ، 3.3650 ، 3.3634	3.3724
[167]	3.3562	3.3610 ، 3.3602 ، 3.3594 3.3652 ، 3.3634 ، 3.3624	
[168]	3.358	3.364 ، 3.362 ، 3.361	
[169]	3.3566	3.3620 ، 3.3606 ، 3.3597 3.364 ، 3.3628	
[80]		3.3632 ، 3.3622 ، 3.3592 3.3693 ، 3.3653	3.3741 ، 3.3707 3.3772 ، 3.3754

جدول 2.II. طاقات قمم المثارات المرتبطة مقدره بالـ eV في ZnO وحيد البلورة.

(ج) الإلكترونين الكوكبين في الطيف PL (D_2)

هناك خاصية أخرى لانتقال المثار المرتبط بالمانحة المتعادلة، هو الانتقال D_2 في مجال الطيف الممتد من 3.30eV إلى 3.34eV. يتولد هذا الانتقال بواسطة الالتحام المشع لمثار مرتبط بمانحة متعادلة، يدع هذه الأخيرة في حالة مثارة، ومن ثم يؤدي إلى انتقال طاقي أقل من طاقة المثار المرتبط بالمانحة في الحالة الأساسية بمقدار يساوي الفرق بين طاقة مستوي الإثارة الأول للمانحة و طاقة الحالة الأرضية لها. نشير إلى أنه بالإمكان تقدير المستوي الطاقي للمانحة E_D باستخدام الفارق الطاقي بين المثار المرتبط بالمانحة المتعادلة في الحالة الأرضية و حالتها المثارة (D_2). هذا الفارق الطاقي يساوي $\sim \frac{3}{4} E_D$ [79]، وهو ما يسمح بتحديد مستويات مختلف الذرات المانحة الموجودة في المادة. إن دراسة الانتقالات D_2 تمكن من إيجاد طاقة ربط المانحات الموجودة في الأكسيد ZnO، و الجدول التالي يعطي بعض قيم طاقة الربط المحصل عليها.

طاقات ربط المانحات (meV)	المرجع
38 ، 47 ، 51	[158]
55.5 ، 56.7	[167]
43 ، 52 ، 55	[168]
55.5 ، 39.9	[169]

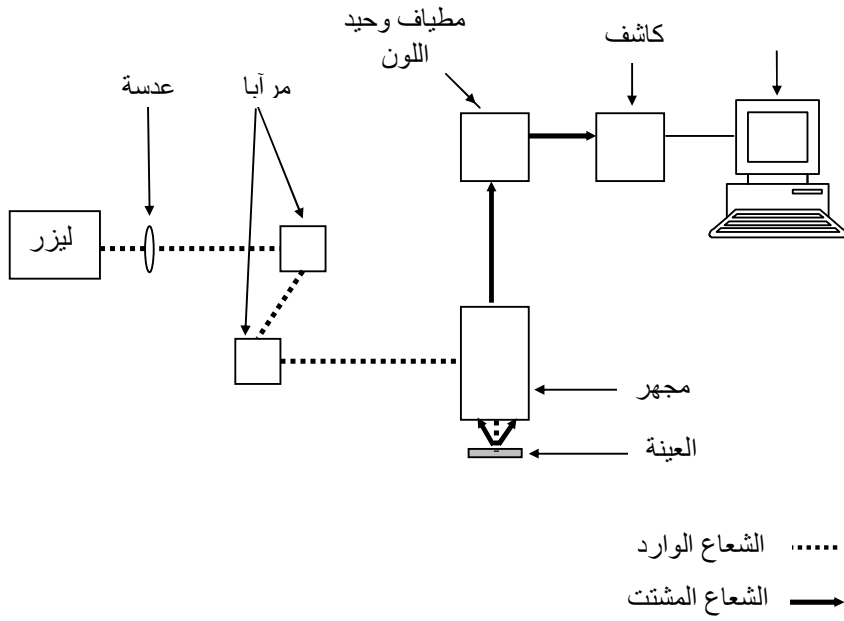
جدول 3.II. بعض قيم المستويات الطاقية المانحة في ZnO.

(د) الانتقالات D-A و الارتداد الفونوني LO

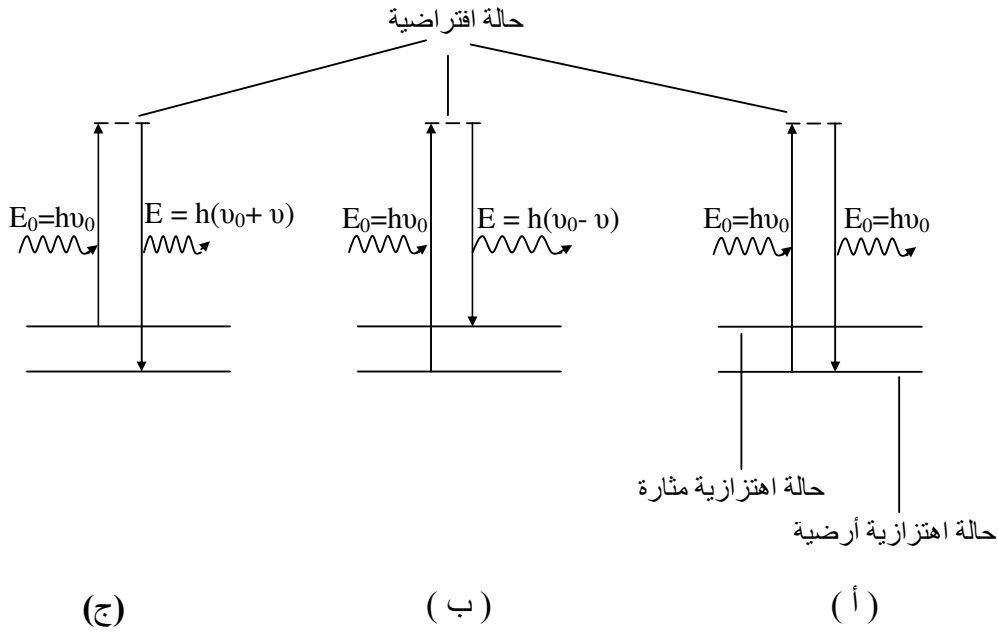
يحتوي الطيف PL أيضا على الانتقالات D-A (الانبعاث ناتج عن الانتقال بين مانحة و آخذة) و الارتدادات الفونونية LO للانتقالات الأساسية. في الأكسيد ZnO تظهر قمة في الطيف PL ناتجة عن الانتقالات D-A تقع عموما بين (3.218 - 3.223) eV، تكون مسبقة على الأقل بارتدادين فونونيين 3.14 eV و 3.07 eV. طاقة الفونون LO تساوي حوالي 72meV [170].

3.2.II. المطيافية Raman:

تستخدم المطيافية Raman في دراسة تركيب و بنية مادة ما، من خلال التفاعل بين الضوء و الاهتزازات الذرية. في هذه التقنية يتم تركيز حزمة ضوئية (بواسطة عدسات ملائمة) وحيدة الطول الموجي (حزمة ليزر عموما في المجال المرئي ، القريب من الأحمر، أو القريب من فوق البنفسجي من الطيف) على العينة، ثم تحليل الضوء المنبعث من هذه العينة بعد تجميعه و إرساله إلى مطياف وحيد اللون (monochromateur) لتقاس شدته بواسطة كاشف ضوئي photo-multiplicateur (شكل 8.II). يمكن للفوتونات الواردة أن تنتشت بشكل مرن (آلية Rayleigh). طول موجة الفوتونات المنبعثة بهذه الآلية تساوي طول موجة الفوتونات الواردة. بالمقابل يمكن للفوتونات أن تنتشت بواسطة جزيئات المادة بشكل لا مرن و هو ما يسمى بمفعول Raman (1928). في هذا النوع من التشتت تتغير الاهتزازات في العينة المدروسة وذلك بتوليد فوتونات (آلية Stokes) أو إفناؤها (آلية anti-stokes) (شكل 9.II). طاقة الفوتونات المشتتة بالآلية Stokes تكون أقل من طاقة الفوتونات الواردة، وعلى العكس من ذلك تكون طاقة الفوتونات المشتتة بالآلية anti-stokes أكبر.



شكل 8. II: رسم تخطيطي للمطيافية رامان



الشكل 9. II : المخطط الطاقي لتشتت رامان

- (أ) آلية Rayleigh
- (ب) آلية Stokes
- (ج) آلية Anti-Stokes

نشير إلى أن جزءا صغيرا جدا من الفوتونات الواردة تساهم في مفعول Raman (1 من كل 10^7 فوتون وارد). تميز خطوط الطيف Raman (Stokes و anti-stokes) التركيب الكيميائي للمادة ، بنيتها البلورية و أيضا خواصها الإلكترونية.

النظرية الأساسية

يحدث مفعول Raman عند سقوط ضوء (موجة كهرومغناطيسية) على جزيئ و تفاعله مع عزم ثنائي القطب الكهربائي للجزيئ. يثار أحد الإلكترونات إلى حالة طاقة افتراضية أقل في الطاقة من انتقال إلكتروني حقيقي، كون أن طاقة الإثارة ليست كافية ومن ثم حدوث تغير في الطاقة الاهتزازية. الحالة الافتراضية هذه في الواقع عبارة عن تشوه الغيمة الإلكترونية. بعدها و غالبا أنيا (حوالي 10^{-14} s) يحرر فوتون و من ثم يعود الجزيئ إلى حالة طاقة أدنى. خلال هذه العملية يمكن للجزيئ أن يكتسب طاقة تجعله في حالة اهتزازية أعلى. من بين محاسن هذه التقنية أنها لا تتطلب تحضيرا خاصا مسبقا للعينة، كما أنها غير مؤذية أو مؤثرة على العينة. نشير إلى أن طاقة الإشعاع الضوئي المستعمل تكون أقل من طاقة أولى الانتقالات الإلكترونية للمادة المدروسة. يمكن التعبير عن الانزياح في الطيف Raman بالعلاقة التالية [171]:

$$v = \frac{1}{2\pi} \frac{\sqrt{k}}{\mu} \quad (2.II)$$

k يعبر عن قوة الرابطة و μ الكتلة المختزلة. و من ثم فإن التغير في مكونات الوسط أو / و الروابط فيه يؤدي إلى انزياح في قمم الطيف.

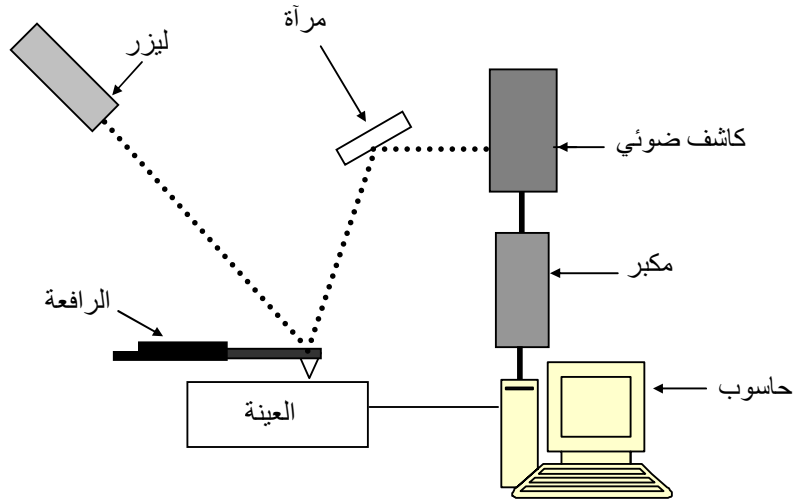
تتعلق الشدة في الطيف Raman بعدة عوامل:

- طول موجة الشعاع الوارد.
- كمية الجزيئات الفعالة التي تتعرض للإثارة.
- الاستطاعة المستعملة في الإثارة.
- درجة الحرارة.
- استقطابية الجزيئ.

الأكسيد ZnO له بنية من النوع Wurtzite تناظره C_{6v}^4 . بحسب نظرية المجموعة هناك نمطين اهتزازيين A_1 ، نمطين E_1 ، نمطين E_2 و نمطين B_1 [175 - 177]. النمطين الأخيرين فقط غير فعالين في الطيف Raman. تواترات أنماط الاهتزاز الضوئية الأساسية في ZnO هي [172]: $E_2^l = 101 \text{ cm}^{-1}$ ، $E_1(\text{TO}) = 407 \text{ cm}^{-1}$ ، $A_1(\text{LO}) = 574 \text{ cm}^{-1}$ ، $A_1(\text{TO}) = 380 \text{ cm}^{-1}$ ، $E_2^h = 437 \text{ cm}^{-1}$ ، $E_1(\text{LO}) = 583 \text{ cm}^{-1}$. النمط E_2^l مرتبط باهتزازات الشبكة الفرعية Zn (شبكة الذرات الثقيلة)، في حين يرتبط النمط E_2^h بشبكة الذرات O فقط [173]. تظهر الاهتزازات من الدرجة الثانية عند 208 cm^{-1} ، 334 cm^{-1} ، $(1050 - 1200) \text{ cm}^{-1}$. إذا كانت العينات التي نريد إخضاعها لاختبار Raman ذات توجه عالي و إذا كان شعاع الليزر الوارد عموديا تماما على السطح فإن النمطين E_2 و $A_1(\text{LO})$ فقط يظهران في الطيف و البقية ممنوعة وفق قواعد الاصطفاء لـ Raman [174]. عموما فإن النمط E_2^h يمثل القمة المميزة للطور السداسي من النوع Wurtzite [175]. القمة عند حوالي 576 cm^{-1} مرتبطة بالنمط $A_1(\text{LO})$ و هو ناتج عن فراغات الأكسجين و الذرات الانغراسية للزنك أو مركباتهما [81].

4.2.II. مجهر القوة الذرية (AFM):

تسمح هذه التقنية بقياس الارتفاع (أو العمق) محليا للعيونة و أخذ صورة (خرائطية) لسطح العينة تحت الاختبار. مجهر القوة الذرية (Atomic Force Microscopy) مجهر كبقية مجاهر المسح، يستعمل مسبر مدبب يمكنه الحركة على سطح عينة. المسبر عبارة عن مغرز (من مادة الـ Si_3N_4 أو Si) مثبت في طرف رافعة ذات انحنائية عالية، تنحني بسبب القوة بين المغرز و سطح العينة (الشكل 10.II). القوة بين المغرز و سطح العينة صغيرة جدا (غالبا أقل من 10^{-9} N)، و من ثم يصعب قياس هذه القوة. من أجل كشف انحناء الرافعة يستعمل مجهر القوة الذرية نظاما ضوئيا. تسلط على الرافعة حزمة ضوئية (ليزر) من مصدر ليزري (ثنائي ليزري) يوضع فوق الرافعة العاكسة. عندما يمسح المغرز سطح العينة صعودا وهبوطا تتحرف الحزمة الضوئية عن الرافعة لتسقط على ثنائي ضوئي مزدوج (أعلى و أدنى). يقيس الكاشف الضوئي الفرق في الشدة الضوئية بين الثنائيين الضوئيين العلوي و السفلي، يحولها بعد ذلك إلى جهد. هذا الفرق في إشارتي الثنائيين يشير إلى موضع البقعة الليزرية على الكاشف و من ثم انحراف الرافعة. بحسب تفاعل المغرز مع سطح العينة يمكن تصنيف المجهر إلى:



الشكل 10.11 : رسم تخطيطي لمبدأ مجهر القوة الذرية (AFM)

- نمط تنافري (نمط تماس).

- نمط تجاذبي (نمط لا تماس).

في النمط التنافري و عندما يسحب المغرز على العينة يتم قياس الانحراف العمودي للرافعة و الذي يشير إلى الارتفاع الموضعي للعينة. أما في النمط التجاذبي فإن المجهر يشكل صورة طبوغرافية (خرائطية) من قياسات قوى التجاذب. المغرز في هذا النمط لا يلمس العينة. لتكوين صورة يقوم المسبر بمسح العينة مع قياس الخاصية المحلية تحت الاختبار. الصورة المأخوذة بالمجهر AFM تشبه صورة على شاشة تليفزيون حيث كل منهما عبارة عن مجموعة خطوط (صفوف) معلوماتية تقع الواحدة خلف (أمام) الأخرى.

5.2.II. القياسات الكهربائية

1.5.2.II. التماسات الكهربائية على ZnO

ينبغي ربط أي مركب إلكتروني ذو وصلة (قاعدته أنصاف ناقل) بدارة خارجية من خلال تماسات معدنية تضمن تبادل الإشارة أو الطاقة. من هنا تظهر أهمية التماسات الكهربائية معدن – نصف ناقل والتي شكلت محور أبحاث كثيرة.

(أ) التماس الأومي (Ohmic)

في التماس الأومي المثالي تكون العلاقة بين التيار الكهربائي و الجهد المطبق خطية و متناظرة من أجل الجهود الموجبة و الجهود السالبة مع مقاومة (طفيلية) لتدفق التيار معدومة. من المعروف أن المقاومة الطفيلية في شكل مقاومة تماس هي إحدى أكبر العقبات في طريق تحضير أجهزة إلكترونية تعمل لوقت طويل و بكفاءة عالية. فغالبا ما تفقد الأجهزة مردوديتها بسبب المقاومة العالية للتماس الأومي معدن- نصف الناقل نتيجة تعرضها لإجهادات حرارية و/ أو انهيار التماس. و لكي نحصل على أجهزة إلكترونية قاعدتها ZnO عالية الكفاءة من المهم أن ننجز تماسات أومية ذات مقاومة منخفضة مع استقرار حراري جيد مع الوثوق بها. بالرغم من إمكانية الحصول على تماس أومي ذو مقاومة منخفضة على أنصاف النواقل ذات الحزمة الممنوعة الكبيرة بواسطة التسخين الحراري، فإنه قد يحدث و يسوء السطح و تتدهور بنيته خلال عمليات التسخين [176،177]. هناك ثلاث آليات تفيد في تحقيق تماس أومي هي:

- انحناء ملائم في الحزم الطاقية عند التماس معدن- نصف الناقل.

- مفعول النفق في التماس معدن- نصف الناقل.

- الالتحامات في منطقة الشحنة الفضائية (ZCE).

لتحقيق تماس أومي في ZnO عادة ما ينظف السطح لتخفيض حاجز الكمون أو لزيادة التركيز الفعال للحاملات على السطح [178]. للحصول على تماسات أومية مع ZnO (n) استعملت المعادن: Al [179]، In [180]، Ti [181]، Ru [182]، InGa (سيبكية) [183]. تختلف هذه التماسات عن بعضها البعض من حيث مقاومتها النوعية.

(ب) تماس تقويم (Schottky)

إذا لم يكن التماس أوميا فهو تماس تقويم (Schottky) حيث الخاصية تيار- جهد تكون مطابقة لمثيلتها في الوصلة p-n (الشكل 11.II). في هذا التماس تخضع العلاقة تيار- جهد للقانون نصف التجريبي التالي [184]:

$$I = I_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right) \quad (3.II)$$

$$I_0 = SA^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right) \quad (4.II)$$

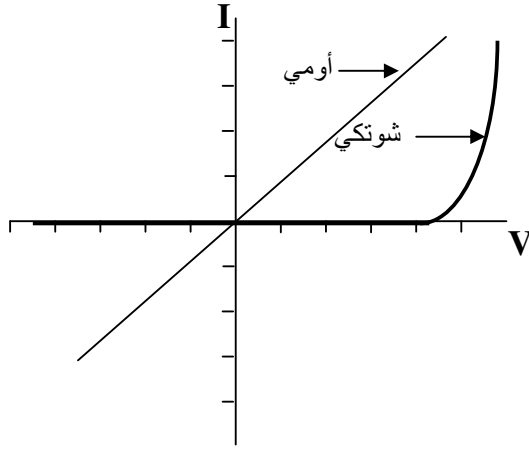
حيث:

I_0 - تيار التشبع، $A^* = 4\pi q m^* k^2 / h^3$ ($A \cdot cm^{-2} K^{-2}$) - ثابت Richardson، S - مساحة تماس Schottky، n - معامل المثالية، k - ثابت Boltzmann، ϕ_b - ارتفاع الحاجز الكموني الناشئ عند التماس (حاجز Schottky). يعطى ϕ_b بالعلاقة التالية:

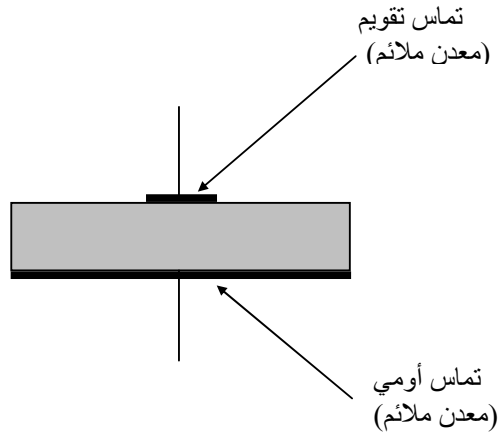
$$\phi_b = \phi_m - \chi_s \quad (5.II)$$

حيث ϕ_m هي دالة عمل المعدن، χ_s هي الألفة الإلكترونية لنصف الناقل.

تتطلب بعض التطبيقات مثل الترانزستورات FETs و الكواشف الضوئية MSMs [185] تماسات تقويم عالية النوعية، لذلك أخذت حيزا كبيرا من الاهتمام و العناية. هناك عوامل تؤثر بشكل ملحوظ على تكوين تماسات Schottky مثل التفاعلات الكيميائية بين المعدن و نصف الناقل، الحالات السطحية، الملوثات، العيوب في الطبقات السطحية و كذا انتشار المعدن في نصف الناقل. هذه العوامل تبدو آثارها جلية في العائلة II-VI مقارنة بالعائلة III-V [186].



الشكل 11.11. الخاصية تيار - جهد للتماس نصف ناقل - معدن



الشكل 12.11. التركيبية معدن - نصف ناقل.

لتكوين حاجز تقويم في الأكسيد ZnO غير المطعم يمكن استعمال معدن دالة العمل له كبيرة. تشكل المعادن Au، Ag، Pd، Pt حواجز تقويم عالية نسبياً (0.6 - 0.84) eV مع ZnO من النوع n [181، 187-189]، غير أن علو الحاجز يبدو أنه لا يتبع الفرق في قيم دوال العمل وهو ما يشير إلى الأثر غير الممكن تجاهله للحالات السطحية. تشير إلى أن استعمال الذهب يطرح بعض الإشكاليات في درجات الحرارة العالية ($340\text{ K} >$) [183]، عكس معدن الفضة الذي يبدو أنه أكثر استقراراً حرارياً [190].

II.2.5.2. تحضير التماسات

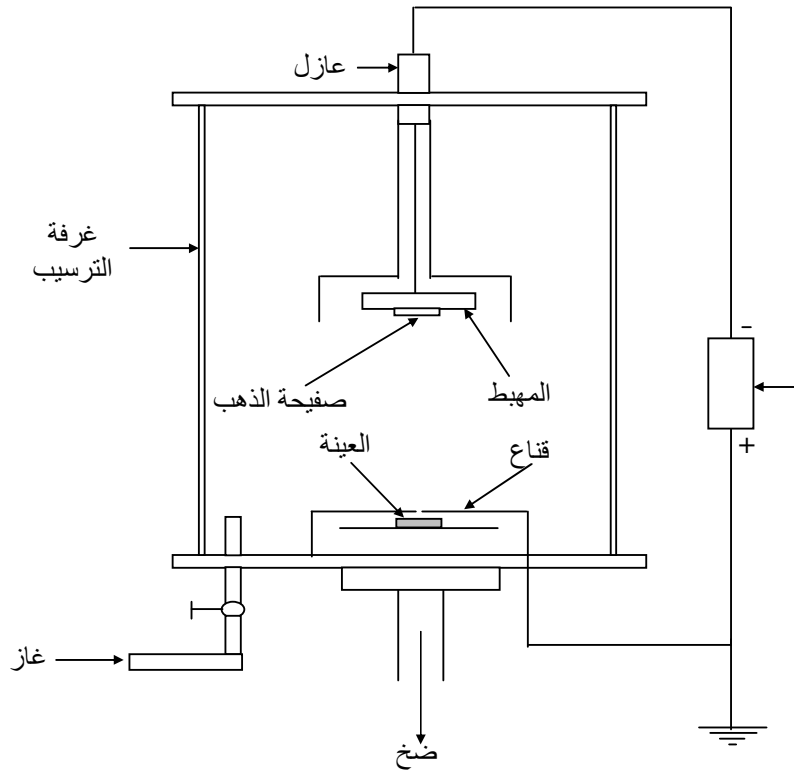
تتطلب القياسات I(V) و C(V) تحضير تماس أومي و تماس تقويم على نصف الناقل المعني بالدراسة، كما في الشكل II.12.

(أ) تماس Schottky

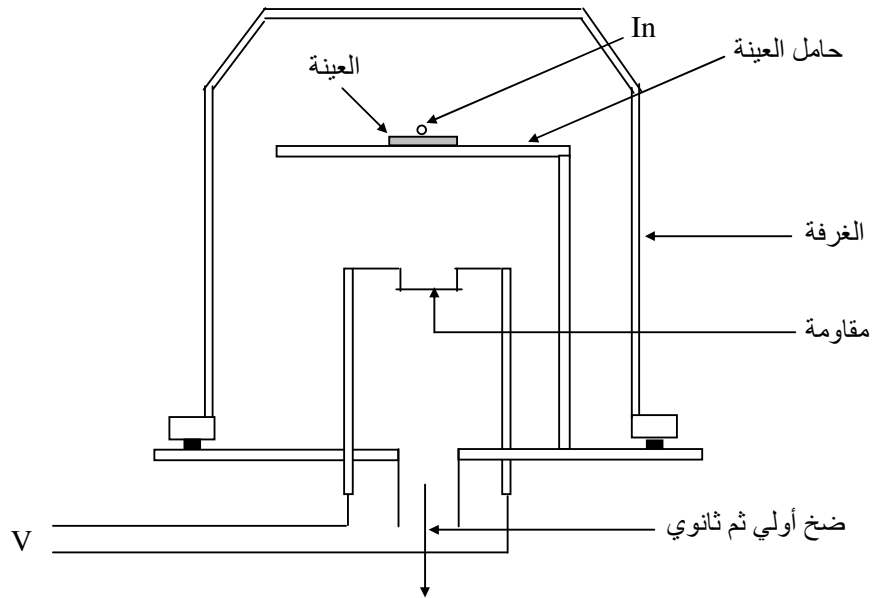
يحضر تماس Schottky بواسطة ترسيب الذهب (Au) باستخدام جهاز ترسيب من نوع (Edwards Sputter coater S 150 B) (شكل II.13)، حيث أن معدن الذهب عبارة عن صفيحة رقيقة تقع أعلى العينة ZnO بحوالي 5 cm . يتم ترسيب الذهب عبر قناع من الألومنيوم بشكل ورقة ذات ثقب قطره 1.2 mm، في فراغ أولي يتحصل عليه بواسطة نظام ضخ ملائم، تتم عملية الترسيب التي تبدأ مباشرة و تدوم حوالي 30 – 60 ثانية، لنحصل على طبقة رقيقة من الذهب.

(ب) التماس الأومي

يحضر التماس الأومي باستعمال الأندنيوم (In) (أو الألومنيوم Al) حيث يشكلان التماس بألية الانتشار أو التبخير في جهاز تبخير من نوع Edwards E 306 (شكل II.14). في هذا الجهاز توضع العينة على حامل ثم نضع على السطح Zn كتلة صغيرة من In والكل تحت فراغ ابتدائي يقدر بـ 10^{-3} torr. لإثارة آلية انتشار المعدن في الأكسيد ZnO نقوم بعملية تسخين وذلك بتغيير شدة التيار المار في المقاومة و ببطء حتى القيمة 20A. بعدها نثبت شدة التيار عند هذه القيمة لمدة تتراوح بين 20-45 دقيقة. بعد تكون التماس نخفض التيار بلطف حتى ينعدم ثم نستخرج العينات بعد المرور بالضغط إلى الضغط الجوي. يكون التماس الأومي بشكل كرات من الأندنيوم In.



شكل II.13. رسم تخطيطي لجهاز ترسيب الذهب من نوع
Edwards Sputter Coater S 150 B



شكل II.14. رسم تخطيطي لجهاز التبخير من النوع
Edwards 306 E

3.5.2.II. القياسات تيار- جهد

(1) دائرة القياس

لقياس تغير التيار بدلالة الجهد نستعمل جهاز قياس من نوع Keithly 617 مبرمج. تكون دائرة القياس كما في الشكل II.15.

(2) عبارة I(V)

يخضع تغير التيار مع الجهد المطبق في تماس Schottky للعلاقة (3.II)، حيث n وسيط يختلف عن 1 (>1) في التماسات الحقيقية.

(3) تعيين ϕ_b و n

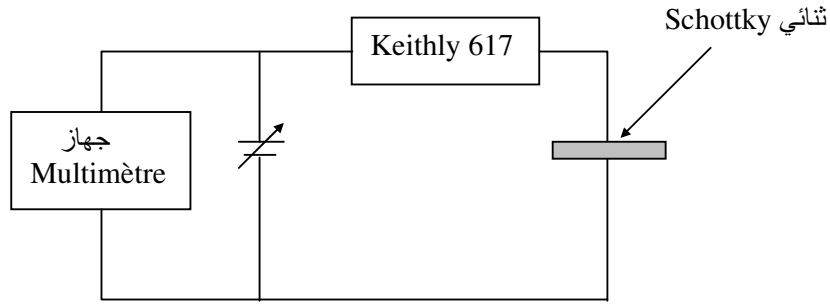
رسم المنحنى $I(V)$ في معلم نصف لوغاريتمي يسمح بالحصول على تيار التشبع I_0 وذلك بالمطابقة. تستنتج قيمة ϕ_b من العلاقة :

$$\phi_b = \frac{kT}{q} \ln \frac{A^* T^2 S}{I_0} \quad (6.II)$$

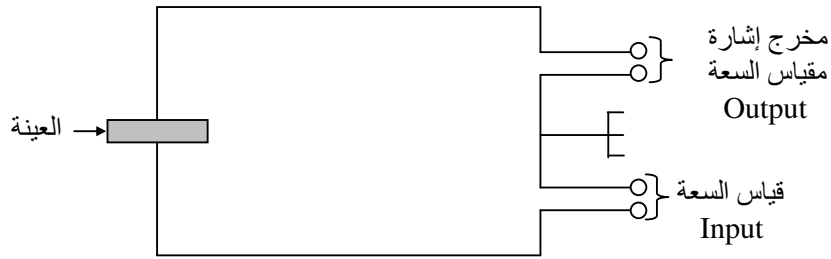
أما الوسيط n فيتم حسابه انطلاقا من ميل المنحنى $I(V)$ في المعلم النصف لوغاريتمي حسب العلاقة التالية :

$$n = \frac{q}{kT} \frac{1}{\text{tg} \theta} \quad (7.II)$$

حيث $\text{tg} \theta$ يمثل ميل المنحنى..



الشكل II.15. دائرة قياس التيار $I(V)$.



الشكل II.16. دائرة قياس السعة $C(V)$.

II.4.5.2. القياسات سعة – جهد

(1) مبدأ القياس

إن قياس سعة ما، هو في الواقع قياس لتيار، حيث انطلاقاً منه يقوم مقياس السعة (C(V)-mètre) بتحويله إلى سعة ثم عرضه على الشاشة. هنا بالإضافة إلى جهد الاستقطاب المستمر يطبق جهد متناوب ضعيف (حوالي 20 mV) لتمرير التيار.

(2) دائرة القياس

مقياس السعة المستعمل من نوع Keithly 590. يتطلب استخدام هذا الجهاز برمجته قبل إجراء أي قياس و خصوصاً شكل جهد الاستقطاب السلمي وتواتر القياس. دائرة القياس مبينة في الشكل II.16.

(3) قياس تركيز الحاملات (N_D)

من المعروف أن خصائص التماس تتأثر بالحالات السطحية و من ثم فإن المقارنة بين المنحنيات النظرية و التجريبية تعطينا فكرة ولو بسيطة عن هذه الحالات. تستعمل قياسات السعة في تعيين تركيز الحاملات (N_D) و حاجز الكمون من خلال المنحنى $C^{-2}(V)$ المعطى بالعلاقة:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon q N_D S^2} (V_{bi} - V - \frac{kT}{q}) \quad (8.II)$$

حيث ϵ هو السماحية (تساوي $8.6\epsilon_0$ من أجل ZnO [170])، S - مساحة تماس Schottky، V_{bi} هو حاجز

الكمون، V الجهد المطبق. المنحنى $\frac{1}{C^2}(V)$ عبارة عن خط مستقيم ميله $tg\beta$.

$$N_D = \frac{2}{\epsilon q S^2 tg\beta} \quad (9.II)$$

حاجز الكمون مرتبط بقيمة الجهد التي يقطع عندها المنحنى $C^{-2}(V)$ محور الجهد.

3.II. التشويه اللدن للعينات

إن الهدف من هذه الدراسة هو تقصي تأثير العيوب و بالخصوص الإنخلاعات على الخواص الضوئية و الكهربائية للأكسيد ZnO من النوع n، والذي لم يخضع لأي تطعيم. فقد يحدث أن تصاب المواد بتشوهات عند التعامل معها أو خلال عمليات المعالجة أو حتى في الأنظمة المتحركة، و هو ما يفرض معرفة آثار هذه التشوهات على مختلف الخواص. التشويه اللدن في أبعاد من رتبة الميكرون طريقة جيدة لإحداث تشويه موضعي و من ثم تكوين عيوب في المادة. يتم تشويه المادة باستعمال مشوه تقليدي من النوع الهرمي (Vickers) و هو عبارة عن مثقب من الألماس بشكل هرمي ذو قاعدة رباعية حيث الزاوية عند القمة تساوي 136° (الشكل II.17). تركز التجربة على مجهر ضوئي من نوع Leitz Wetzlar يسمح لنا بتحديد موضع التشويه من جهة و قياس أبعاد التشوه من جهة ثانية.

عملية التشويه تكون على السطح O(1-000) المصقول و في درجة حرارة الغرفة و تحت الضغط الجوي، مع زمن الضغط يساوي 30 ثانية و بأثقال متغيرة.

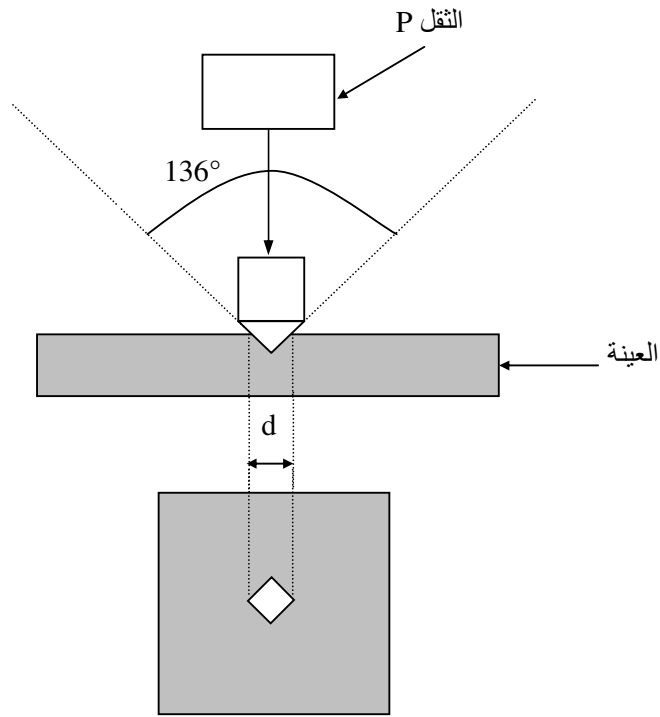
4.II. الهدرجة

إدخال الهيدروجين في العينات تم بطريقة البلازما، إذ تعرض العينات لبلازما الهيدروجين (H_2) في مفاعل يعمل بتواتر 13.56 MHz، في درجة حرارة تساوي 260° ، خلال ساعتين و تحت ضغط للهيدروجين يساوي 0.1 mbar و استطاعة تتراوح بين 15-20 w.

5.II. التسخين السريع بالليزر

التسخين هي معالجة حرارية تجعل المادة أكثر تجانسا و تؤثر على الستوكيومترية كما تسمح هذه المعالجة بتكوين أو إثارة بعض العيوب. في الأكسيد ZnO لوحظ أن التسخين في درجات حرارة عالية نوعا ما ($600^\circ \geq$) و في جو من الأكسجين يحسن من نوعية بنيته البلورية و يقوي الانبعاث في اللون الأخضر، غير أنه يقلل من الانبعاث فوق البنفسجي [108،132].

عملية التسخين السريع تمت بواسطة الليزر حيث تقذف العينة بحزمة من الليزر Ar-F طول موجته $\lambda = 193 \text{ nm}$ بطاقة تقدر بـ 600 mJcm^{-2} و بقذيفتين خلال ثانية تقريبا. المساحة التي تتعرض لعملية التسخين السريع بشعاع الليزر تقدر بحوالي 15 mm^2 .



الشكل II.17. مخطط لعملية التشنويه Vickers.

يقسم هذا الفصل إلى محورين: الأول يخص القياسات الضوئية و الثاني القياسات الكهربائية.

1.III. المحور الأول: الخواص الضوئية

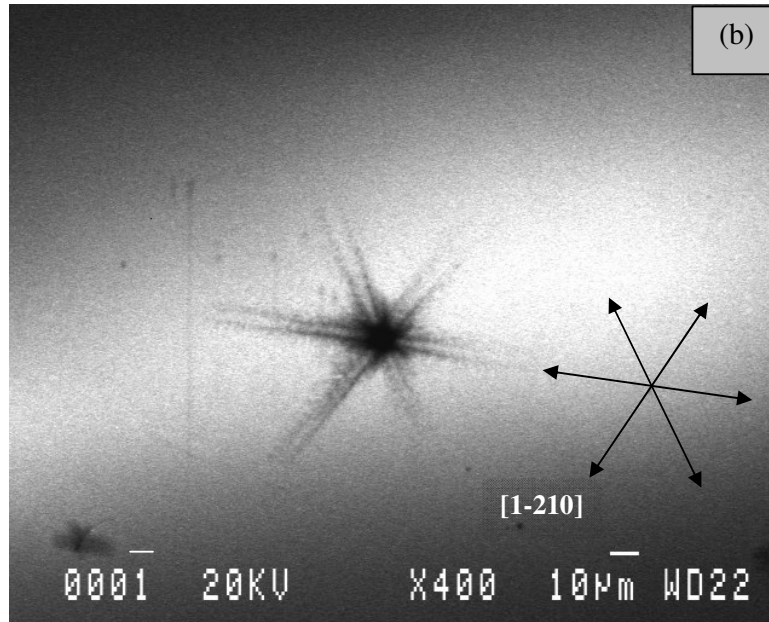
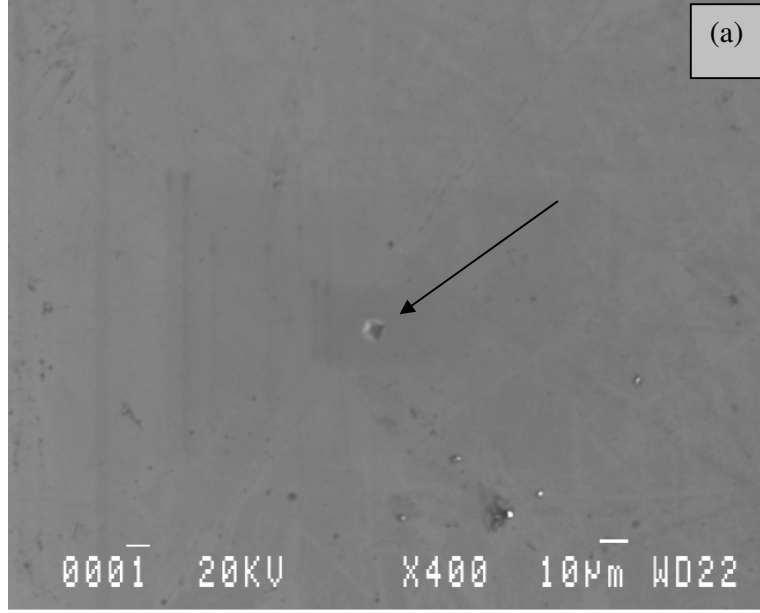
أجريت تجارب التآلق المهبطي (CL) و بعض تجارب التآلق الضوئي (PL) بمخبر فيزياء المواد الصلبة و نمو البلورات (LPSC) في Meudon C.N.R.S بفرنسا. في حين أجريت بقية تجارب التآلق الضوئي و المطيافية Raman و مجهر القوة الذرية بمختبر معهد فيزياء و كيمياء المواد الصلبة (IPCMS) في Strasbourg بفرنسا.

1.1.III. تحليل التآلق المهبطي (CL)

1.1.1.III. هندسة التشوه

يمثل الشكل 1.III (a) صورة التشويه بكتلة مقدارها 5g باستعمال الإلكترونات الثانوية، ويمثل الشكل 1.III (b) صورة التآلق المهبطي (CL) الموافقة. بالإضافة إلى كون التشوه غير متماثل المناحي، تشكل الصورة CL للتشوه ما يسمى بالوردة (Rosette)، ذات تناظر سداسي يعكس تناظر المستويات (0001) في البنى السداسية. تتألف صورة التشويه من منطقتين يمكن تمييزهما بوضوح: (أ)- منطقة مركزية ذات درجة اضطراب عالية، جد معتمة، مع توزيع غير منتظم للأثر. متوسط قطرها حوالي 8 μm ، تبدو بشكل وردة سداسية.

(ب)- ستة أذرع مضاعفة موازية تقريبا لمحاور تكون الزاوية بينها مساوية 60° . و هو ما يؤكد التناظر السداسي للسطوح (0001). يتألف كل ذراع مضاعف من فرعين يمتدان على مسافات متقاربة. امتداد الأذرع يقدر بحوالي 50 μm ، يقاس انطلاقا من مركز التشوه. تظهر لطخات معتمة (سوداء جدا) في كل ذراع، مرتبطة ببروز الانخلاعات إلى سطح العينة. تتصرف هذه الانخلاعات كمراكز التحام غير مشعة و من ثم ينطفئ التآلق محليا. لا يظهر أي أثر للتشوه سواء بين الأذرع أو بين فروعها. نشير إلى أن Czernuszka و معاونوه [191] لم يحصلوا على بنية على شكل وردة محددة بشكل جيد و السبب المحتمل في ذلك يمكن أن يكون ناتجا عن كون العينة ليست ذات توجه عالي أو / و التوزيع غير المنتظم للإجهاد تحت المشوه الهرمي المستعمل.



الشكل III.1. صورة التشويه بكتلة 5g باستعمال:

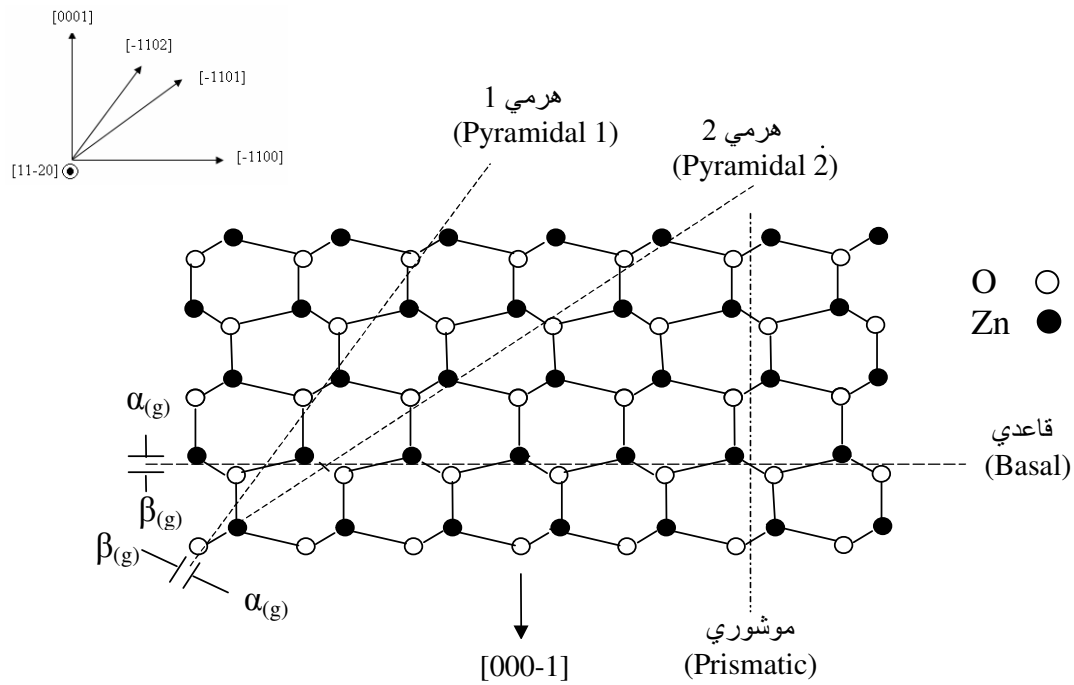
(a) الالكترونات الثانوية (SE).

(b) التآلق المهبطي (CL).

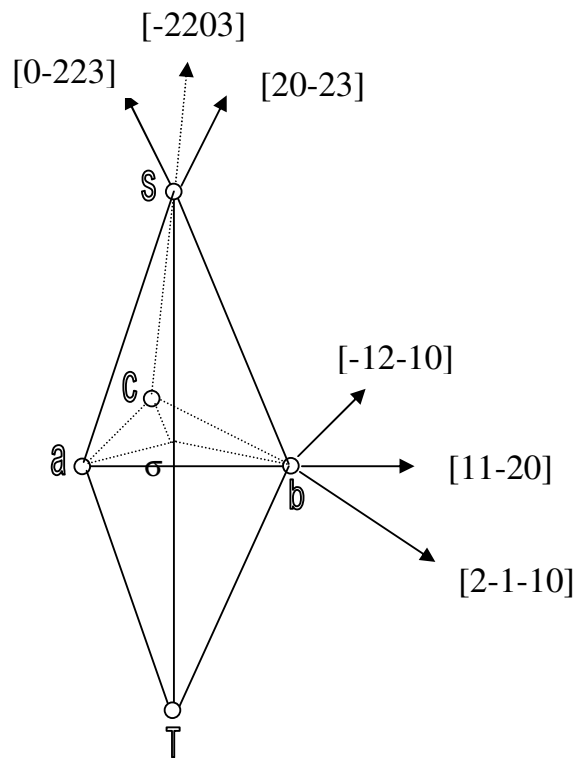
لوحظت هاتان الميزتان (منطقة سوداء و أذرع) أيضا من قبل Bradby و معاونوه [70] عند استعمال مشوه ذو شكل كروي و كذا من قبل Klopstein و معاونه عند استعمال مشوه Berkovich [71]. على العكس من ذلك فإن نصف الناقل GaN ذو البنية البلورية المماثلة لبنية الأكسيد ZnO السداسي لا يمتد التشويه فيه بعيدا عن منطقة التماس بين المشوه و السطح (غياب الأذرع) [195-192].

يبين الشكل 2.III مخططا لمسقط البنية البلورية للأكسيد ZnO على المستوي (20-11). المستويات القاعدية {0001} و الهرمية {1-101} تحتوي إما على ذرات الزنك أو الأكسجين (مستويات قطبية). و لذلك فإن الانخلاعات الواقعة في هذه المستويات تكون من الشكل α و β ، مشابهة للمستويات (111) في البنية المكعبة ZnS. نفرض أن الانخلاعات تتحرك في مستويات الوضع glide-set. المستويات (111) في البنية المكعبة ZnS و (0001) في البنية السداسية Wurtzite لها تناظر سداسي، ويظهر ذلك في التشابه الكبير في شكل التشويه Vickers لنصف الناقل CdTe [198-196] مع نتائجنا.

يمكن اعتبار الأكسيد ZnO السداسي من النوع Wurtzite كسداسي متراص (hc) مكون من ذرات الزنك (Zn) و تشغل ذرات الأكسجين (O) المواقع الانغراسية الرباعية لشبكة الزنك. عدد الجوار الأقرب في البنية ZnO يساوي 4 و هندسته مشابهة لنظيرتها في البنية المكعبة ZnS، غير أن هندسة الجوار الثاني مختلفة فيما بينهما. يمكن أن نتوقع تشكيل نوعين من العيوب (الانخلاعات) بعملية التشويه (عند نقطة التماس بين المشوه و السطح)، ثم بعد ذلك تنتشر هذه العيوب في اتجاهات محددة بشكل دقيق. يرتبط النوع الأول بذرات الزنك $(\alpha(\beta)_g)$ ، أما الثاني فمرتبط بذرات الأكسجين $(\beta(\alpha)_g)$. هذان النوعان من الانخلاعات يتصرفان كمراكز التحام غير مشعة فيبدووان في الصورة (CL) كخطوط سوداء ممتدة في اتجاهات محددة. مثلما أشير إليه في دراسات أخرى [69، 70] فإن عمليات الانزلاق هي النمط الغالب في التشوه اللدن للأكسيد ZnO المعني بالدراسة.



الشكل III. 2. مسقط شبكة الأكسيد السداسية على المستوى (11-20).



الشكل III. 3. رباعي السطوح لـ Thompson للبنية السداسية hc.

عمليات الانزلاق مركبة من :

- انزلاق مواز للسطح (الانزلاق الذي يشكل الوردة).

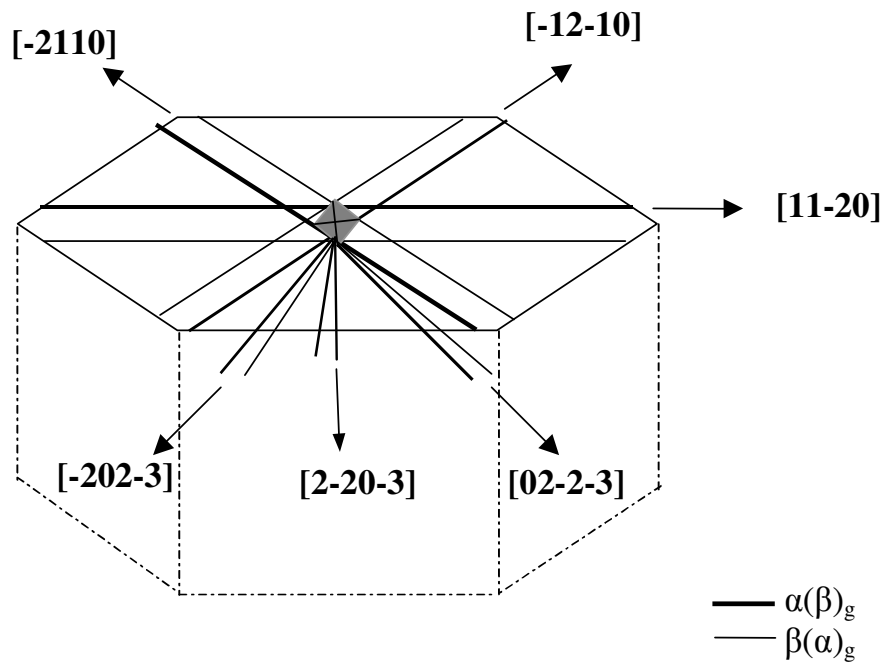
- وانزلاق مائل مسؤول عن التشوه في العمق.

طبق نموذج الانزلاق الموشوري بنجاح لتفسير النتائج المحصل عليها في نصف الناقل CdTe [196 - 198] . و على العكس من ذلك لم يحظ الأكسيد ZnO بدراسة مفصلة عن هندسة انزلاق الانخلاعات حول تشويه ذو بعد من رتبة الميكرون.

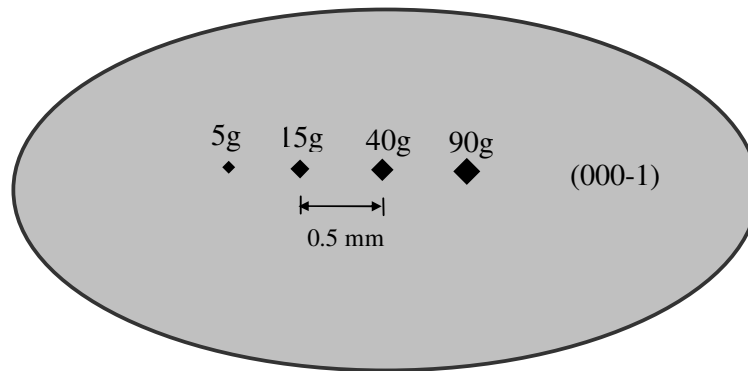
بينت دراسات سابقة باستخدام التقنية XTEM أن الانخلاعات التي تتكون بعملية التشويه تمتد في عمق المادة كامتدادها عرضيا(مشكلة الوردة) [70]. نتوقع أن يمتد الانخلاعات $(\alpha)_g$ و $(\beta)_g$ المدخلان في البلورة باتجاه أحرف مجسم رباعي السطوح لـ thompson كما في الشكل 3.III. يتميز الانزلاق المستعرض المشكل للوردة بالأذرع الممتدة في الاتجاهات $[11-20]$ ، $[2-1-10]$ ، $[-12-10]$ أي العائلة $\langle 11-20 \rangle$. يتكون الذراع من خط من أنصاف حلقات الانخلاع الموشورية. تتقاطع نهايتنا نصف الحلقة الواحدة و التي يفترض أنها عبارة عن انخلاعين طرفيين متعاكسين مع سطح البلورة، ومن تم لتظهر في الصورة CL . الانزلاق باتجاه عمق البلورة (شعاع Burgers مائل) و الممكن حدوثه يتوقع أن يكون باتجاهات تمتلك بعضا من التناظر مثل الانزلاق العرضي كما في الشكل 4.III.

2.1.1.III. تأثير النقل على التشوه

لتجنب تداخل التشوهات (الأذرع في الوردة) و التي تمتد بعيدا عن مركز التشوه و أيضا لتسهيل تحديد موقع التشوهات قمنا بعملية التشويه كما يبينه الشكل 5.III.



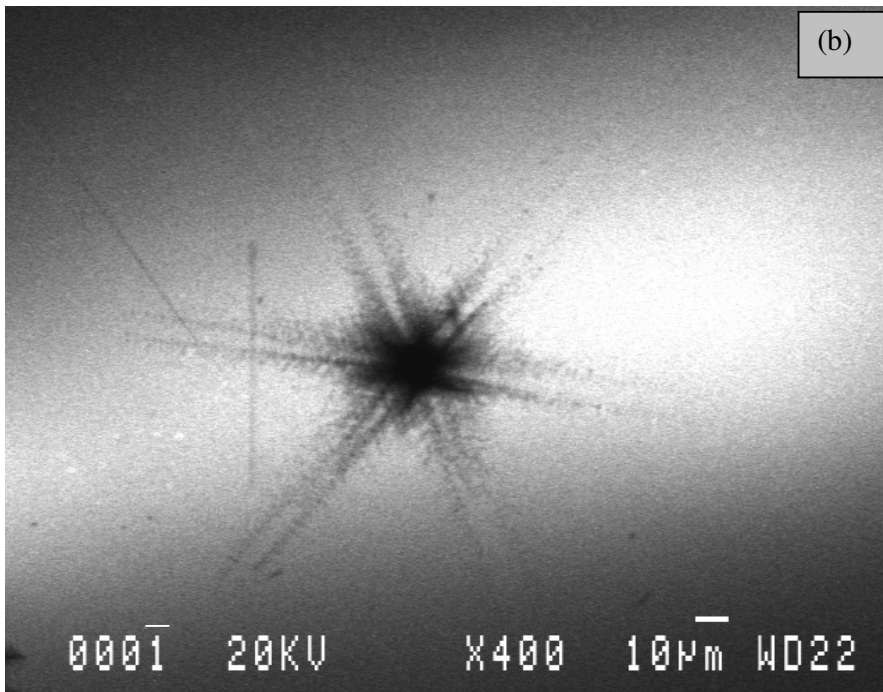
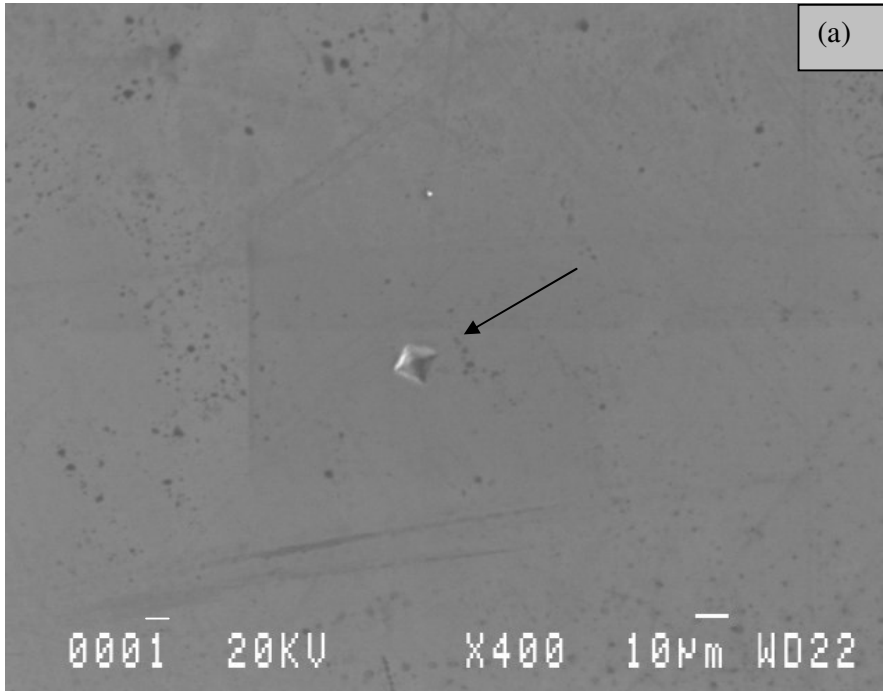
الشكل III 4. اتجاهات الانزلاق المتوقعة في الأكسيد ZnO السداسي.



الشكل III 5. توزيع التشويه المعد للقياسات الضوئية.

تبيين الأشكال 6.III و 7.III و 8.III صور التشويه باستعمال كتل مختلفة. نلاحظ أنه بزيادة ثقل التشويه يزداد حجم المنطقة المركزية في التشويه، كما تزداد درجة اضطرابها و يكون ذلك مصحوبا بظهور أذرع (يشار لها في الرسم بسهم) غير مضاعفة، شديدة السواد تقع بين الأذرع المضاعفة و التي سوف تصبح أقل وضوحا. بالإضافة إلى ذلك يظهر مثلثي "انزلاق" متعاكسان يحيطان تقريبا بالمنطقة المركزية (تبدو الصورة أكثر وضوحا عند 90g). يتكون كل مثلث من العديد من المثلثات يقع بعضها داخل بعض (يسمى هذا السلوك بالانزلاق المتقاطع (Cross-slip). تكون أحرف هذه المثلثات موازية لأذرع الورد. لوحظ ظهور لهذه المثلثات المتعاكسة في مواد أخرى عدا ZnO لكنها ذات بنية بلورية مشابهة [192 - 195] و أيضا في CdTe [196 - 198]. نعتقد أن الزيادة في ثقل التشويه تؤدي إلى إثارة جمل انزلاق أخرى (إضافية). لوحظت في دراسات سابقة نقاط تقطع في المنحنى حمل – عمق التشويه و قد ربطت بظهور (تنوية) (nucléation) جمل انزلاق أخرى [69]. لذلك يمكن ربط ظهور هذه المثلثات بإثارة جمل انزلاق أخرى عدا الجمل التي تظهر في حالة التشويه باحمال ضعيفة.

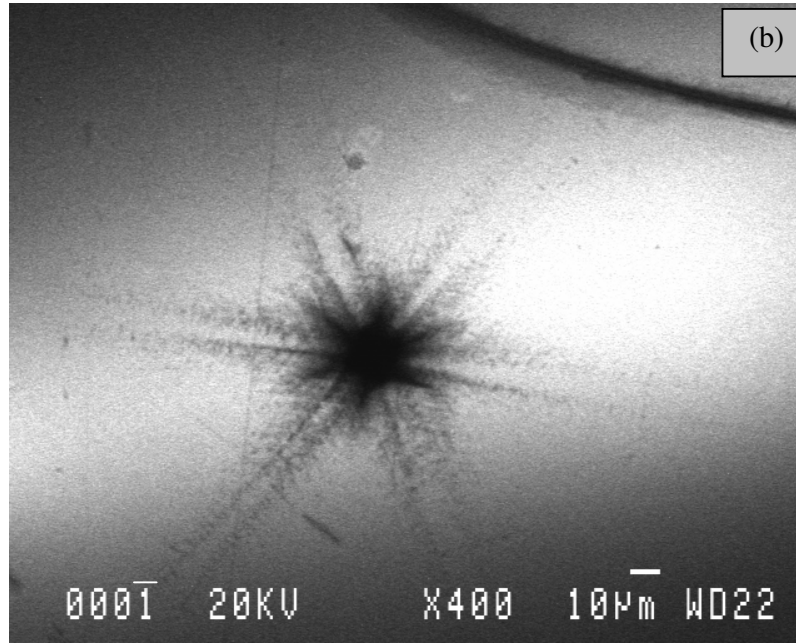
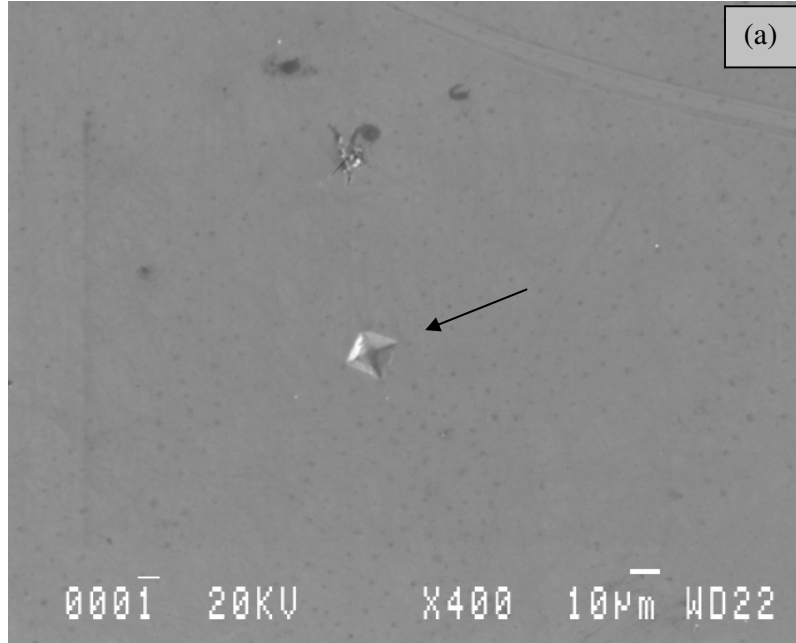
نشير فقط إلى أن الخطوط السوداء التي تبدو بالقرب من الأشكال الوردية ليست مرتبطة بالتشويه في حد ذاته، بل نتيجة عمليات الصقل أو / و التعامل مع البلورة.



الشكل 6.III. صورة التشويه بكتلة 15g باستعمال:

(a) الالكترونات الثانوية (SE).

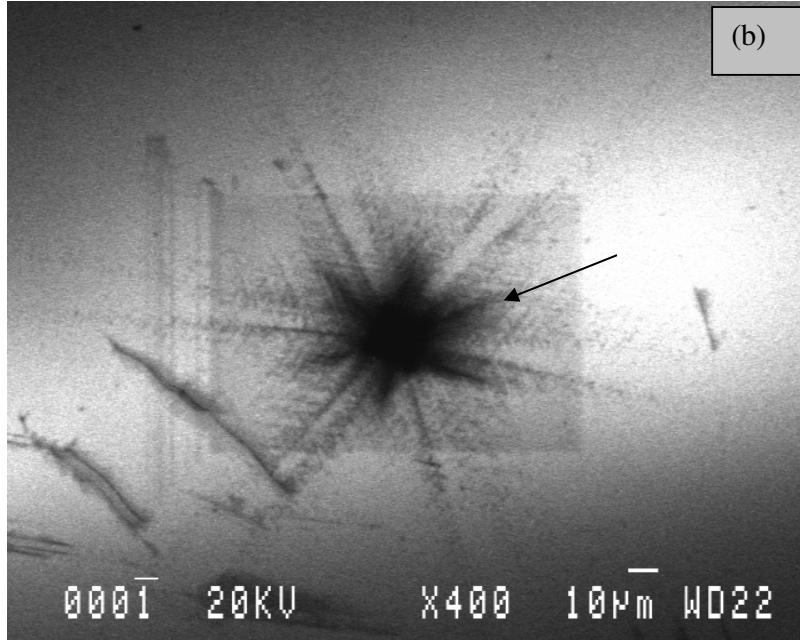
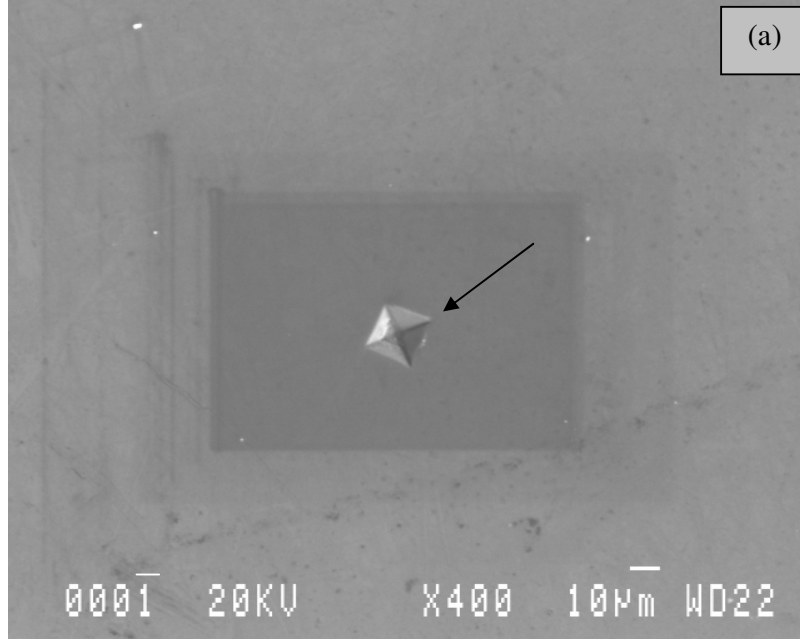
(b) التآلق المهبطي (CL).



الشكل III.7. صورة التشويه بكتلة 40g باستعمال:

(a) الالكترونات الثانوية (SE).

(b) التآلق المهبطي (CL).



الشكل 8.III. صورة التشوييه بكتلة 90g باستعمال:

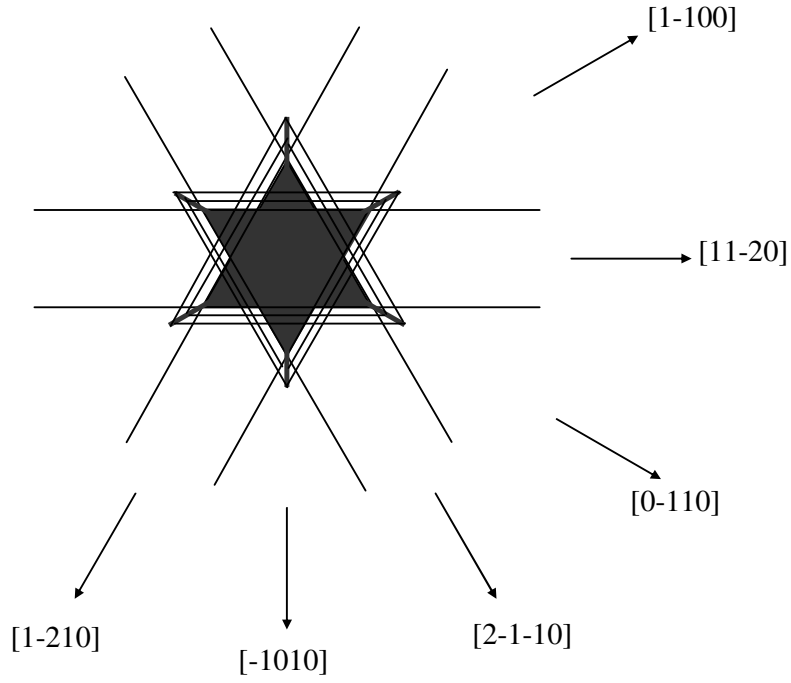
(a) الالكترونات الثانوية (SE).

(b) التآلق المهبطي (CL).

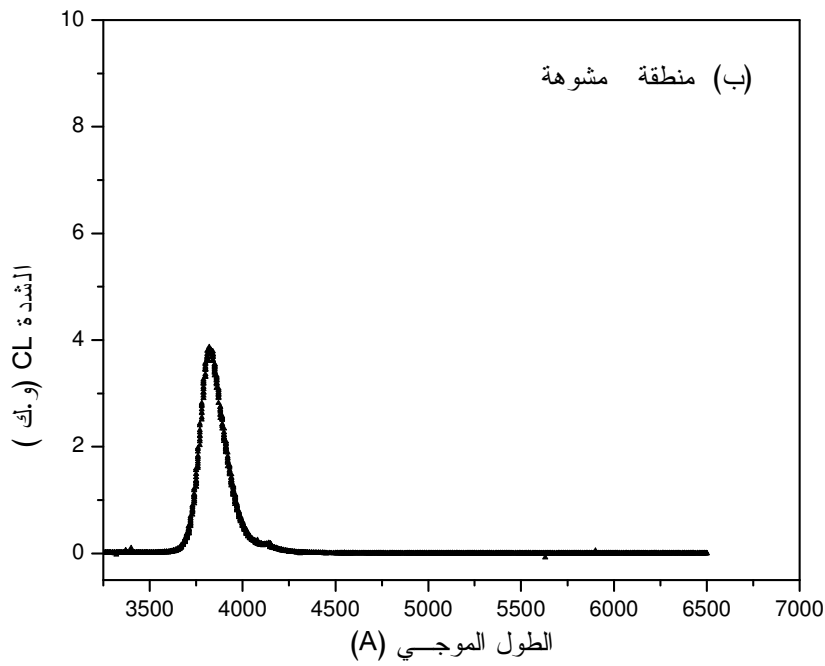
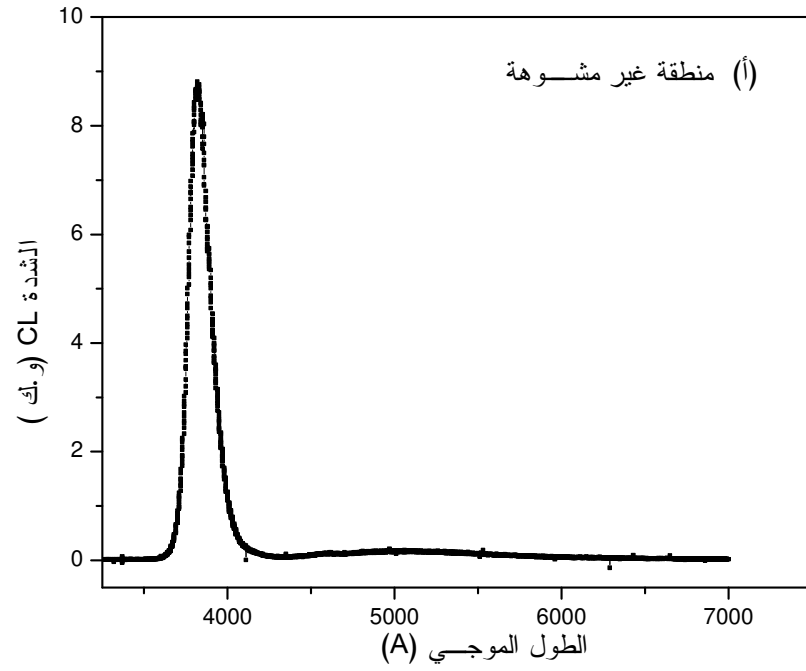
يمثل الشكل 9.III رسماً تخطيطياً للصورة CL للتشويه بحمل كبير نسبياً (90g مثلا). أحرف كل مثلث موازية لثلاثة أذرع من الأذرع المشكلة للوردة. وجود مثلثات الانزلاق هذه مثل ما هو ملاحظ في بلورة الـ CdTe، يمكن أن يوحي بأن فكرة حدوث الانزلاق وفق نموذج معين و بشكل مشابه للبلورات المكعبة ZnS (الانزلاق الرباعي) تظل واردة.

الشكل 10.III يبين طيف التآلق المهبطي (CL) النموذجي عند درجة حرارة الغرفة. من السهل ملاحظة تناقص شدة الانبعاث فوق البنفسجي (UV) بعد التشويه. انخفاض شدة الانبعاث UV يتفق مع فكرة تكون مراكز التحام غير مشعة و بكثافة عالية في بلورة ZnO خلال عملية التشويه اللدن. هذا يعني أن الانخلاعات التي أحدثها التشويه تنصرف كمراكز التحام غير مشعة. لوحظ سلوك مشابه في GaN ذو البنية البلورية المشابهة لبنية ZnO [192]. كما نلاحظ أيضا عدم ظهور أية قمة انبعاث إضافية.

إن انطفاء التآلق في المناطق المشوهة (المنطقة المركزية و أذرع الوردة) ملاحظ في كل الصور CL المأخوذة عند الطول الموجي ($\lambda=3870\text{\AA}$) أي بالقرب من قيمة الحزمة الممنوعة.



الشكل 9.III. رسم تخطيطي لصورة التشويه بحمل كبير (90g).



الشكل 10.III. طيف التألّق المهبطي النموذجي عند درجة حرارة الغرفة.
 (a) منطقة غير مشوهة (بعيدا عن التشويه).
 (b) منطقة مشوهة (من مركز التشويه) (40g).

يزداد اضطراب المنطقة المشوهة بزيادة الثقل، هذا يستلزم تناقصا في شدة الطيف CL بزيادة الثقل كما تشير له الأشكال 11.III، 12.III، 13.III.

من الناحية الميكانيكية يعطي الجدول 1.III قيم بعض خواص العينات المدروسة و التي خضعت للتشويه اللدن. يقدر عمق دخول المشوه في العينة بطريقتين:

- الأولى هندسية انطلاقا من قياس قطر التشوه، حسب العلاقة: $d \cong 7p$ حيث p هو العمق و d هو قطر بصمة التشويه (الأثر).

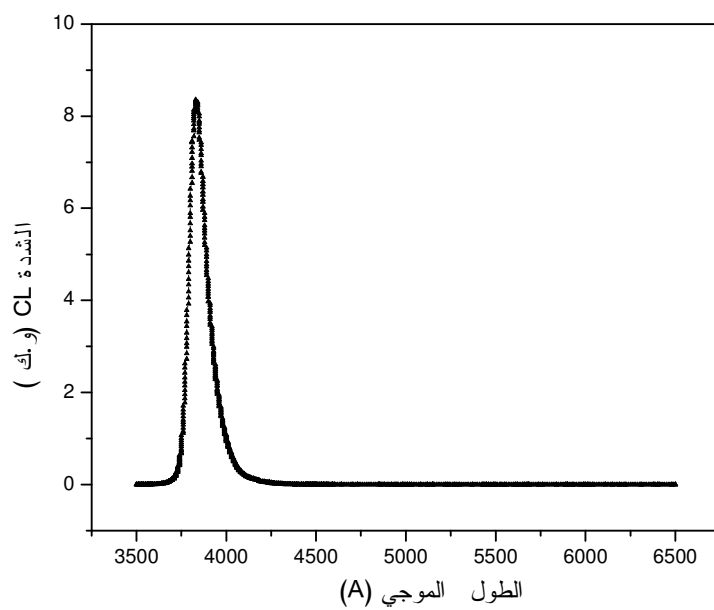
- و الثانية باستخدام مجهر القوة الذرية و قد وجدنا تقاربا كبيرا في القيم و ذلك في حدود أخطاء القياس. يعطى معامل الصلابة H بالعلاقة التالية :

$$H(Pas) = 1.8544 \frac{P}{d^2} (Nm^{-2}) \quad (1.III)$$

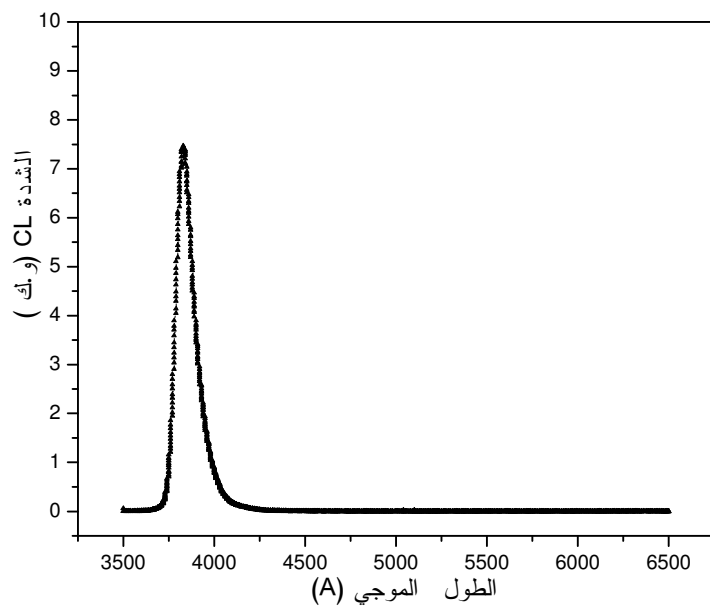
حيث p هو الثقل المطبق و d قطر بصمة التشويه.

90	40	15	5	الثقل ($\times 10^{-3}$ kg)
20	18	14	8	طول قطر المنطقة المركزية ($\times 10^{-6}$ m)
90	70	68	50	طول الأذرع ($\times 10^{-6}$ m)
2857	2258	1714	1142	عمق النفوذ ($\times 10^{-9}$ m)
4.093	2.842	1.895	1.421	معامل القساوة H (GP)

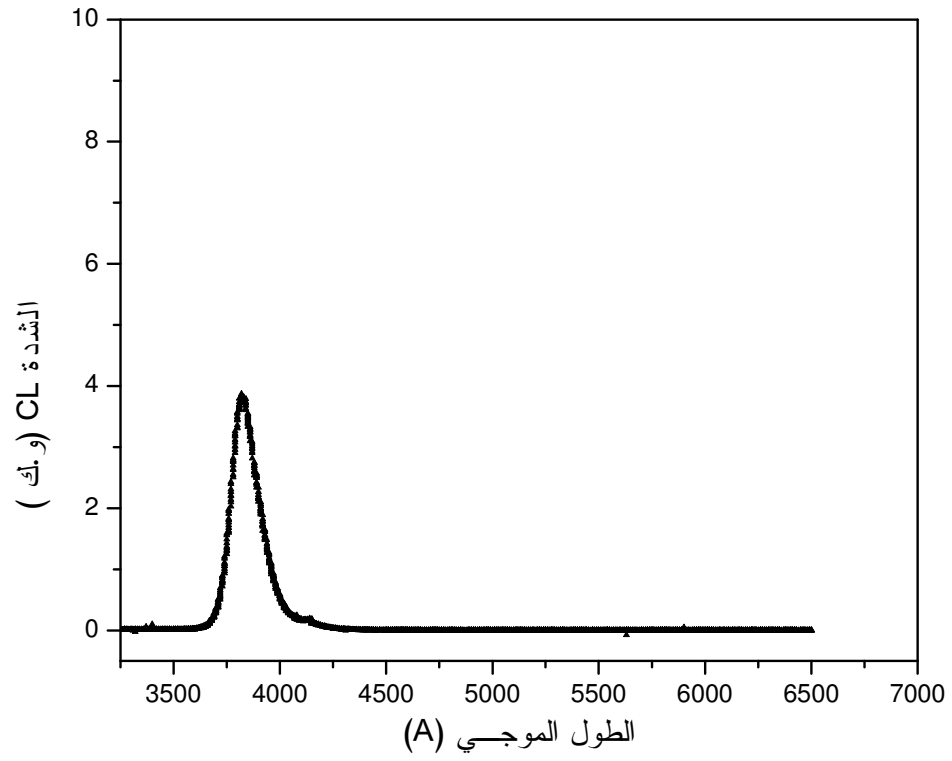
الجدول 1.III. مميزات الوردية.



الشكل 11.III. طيف التآلق المهبطي (CL) عند التشويه بكتلة 5g.



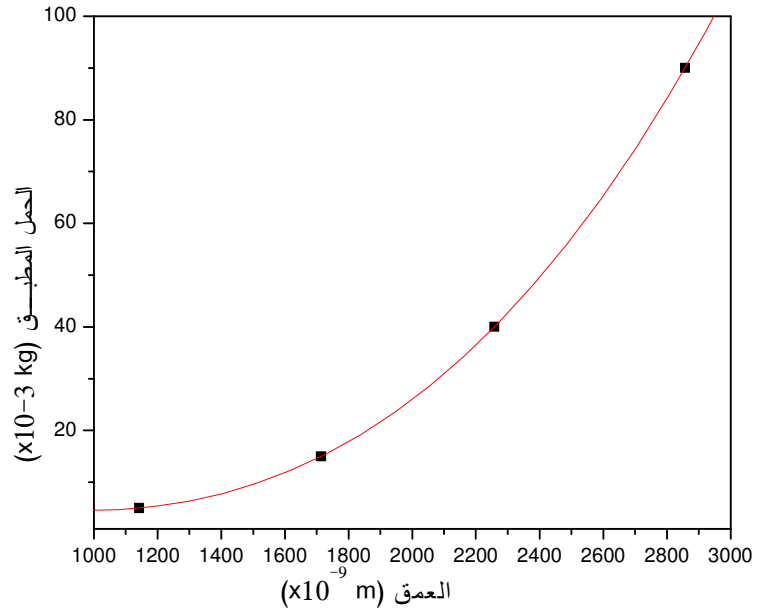
الشكل 12.III. طيف التآلق المهبطي عند التشويه بكتلة 15g.



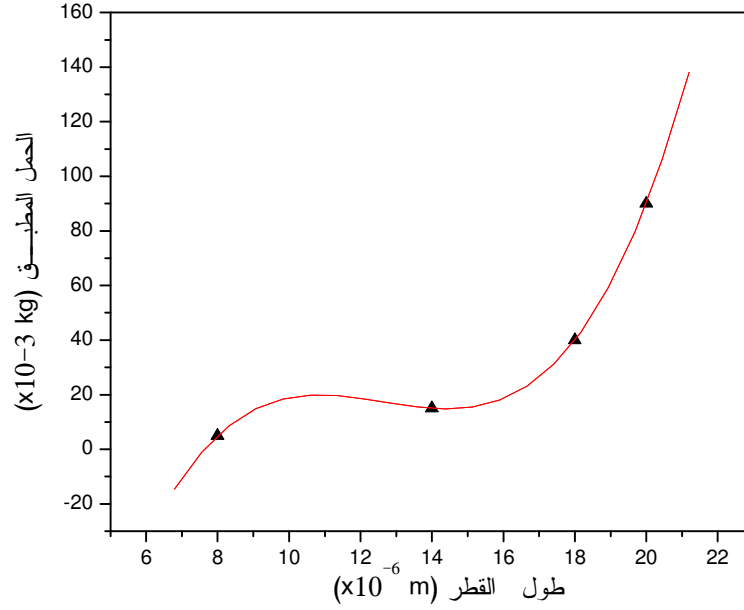
الشكل 13.III: طيف التآلق المهبطي عند التشويه بكتلة 40g.

القيم المحصل عليها قريبة من تلك التي نشرت من قبل باحثين آخرين [70،69]، مع بعض الاختلافات الطفيفة التي من المحتمل أن تكون بسبب اختلاف المشوه. إذ من المعروف أن قساوة المادة تعتمد على العديد من الشروط التجريبية منها على سبيل المثال مادة و هيئة المشوه. اعتمادا على النتائج المدونة في الجدول يمكن رسم المنحنيين: الحمل – عمق التشويه و الحمل – طول قطر البصمة كما في الشكل III.14 و 15. يلاحظ أن تشويه الأكسيد ZnO بواسطة مشوه هرمي يعطي نتائج متوافقة مع قوانين التشوه اللدن Vickers أي

$$. p \propto d^n$$



الشكل 14.III: المنحنى حمل (كتلة) – عمق التشويه.

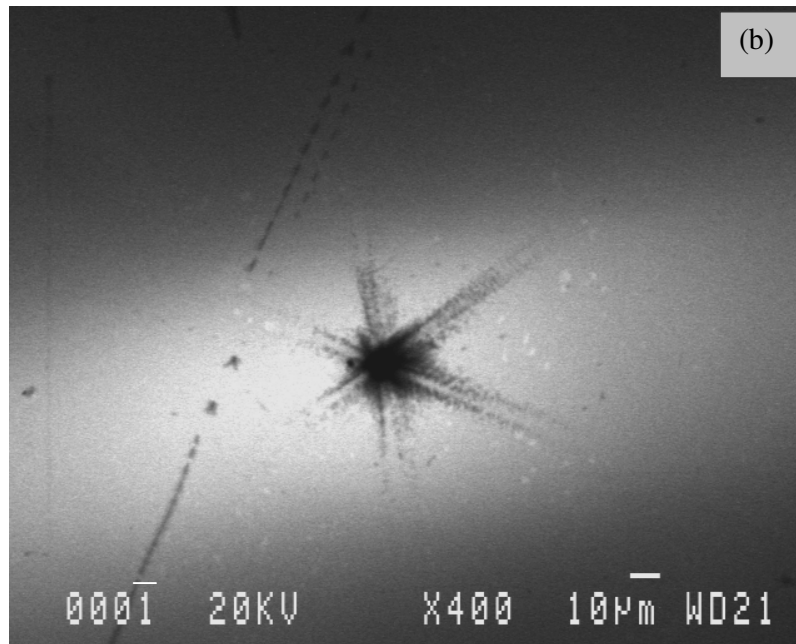
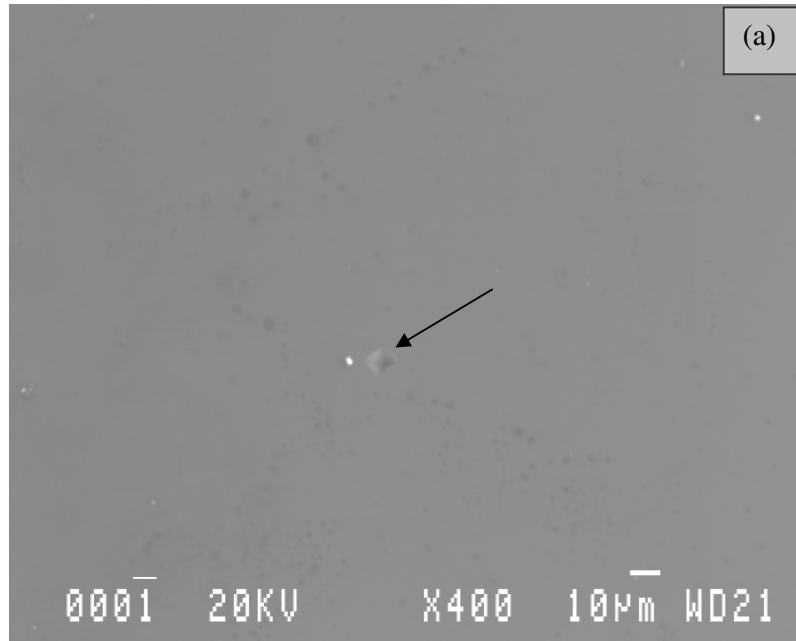


الشكل 15.III: المنحنى حمل (كتلة) – طول قطر التشويه.

III.1.1.3. تأثير الهدرجة

تمثل الأشكال III.16 و 17 و 18 و 19 الصور SE و CL بعد التشويه - الهدرجة. الشيء الملاحظ هو أن الشكل العام للتشوه (منطقة مركزية شديدة الاضطراب، جد معتمة + أذرع مضاعفة باتجاهات محددة) لم تتأثر بعملية الهدرجة. فقط هناك تغير على مستوى الوضوح و الأذرع التي قل طولها. يمكن أن يعزى هذا السلوك لدرجة الحرارة أو / و الهيدروجين الذي يعمل على تخميل المراكز غير المشعة المرتبطة بالانخلاعات. و قد لاحظ أيضا Demyanets و معاونوه [199] اختفاء الأذرع بعد عملية التسخين عند درجة حرارة في حدود 200°C و تحول الوردة إلى نجمة سداسية. و بزيادة درجة الحرارة أكثر و تدريجيا تتحول الوردة إلى دائرة.

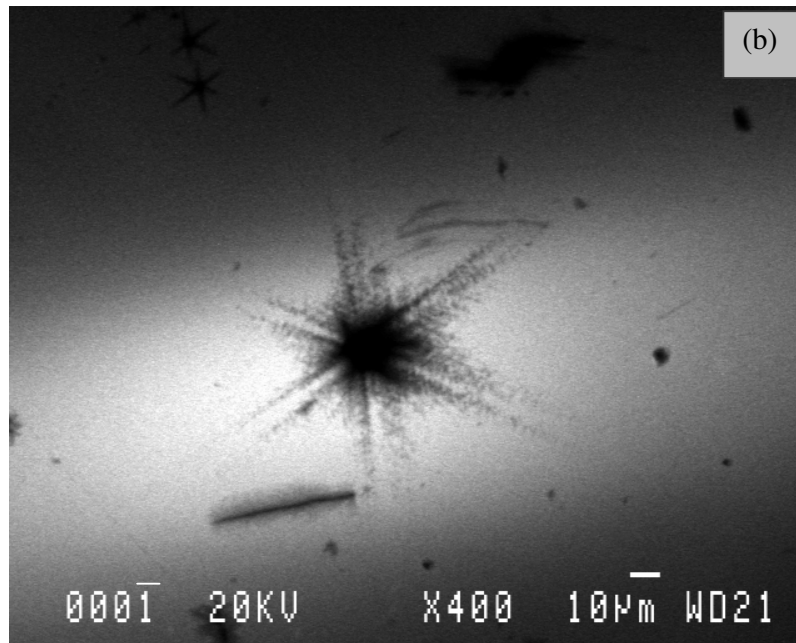
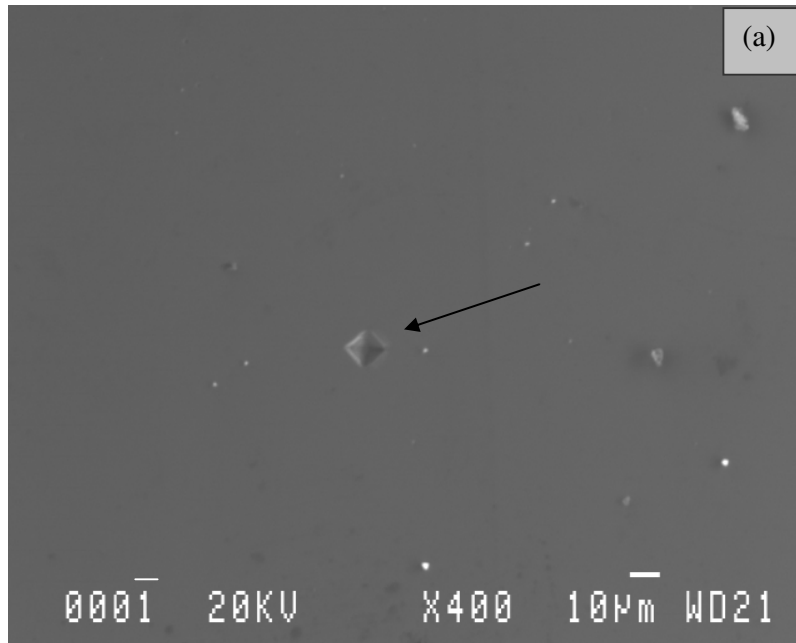
لوحظ بعد الهدرجة تكوين خطوط سوداء موازية للسطح في بعض الأذرع بالإضافة إلى النقاط السوداء كما في الشكل III.20 حيث يشير السهم. يمكن أن نستنتج بأن أنظمة انزلاق أخرى قد أثرت (انخلاعات من نوع آخر).



الشكل 16.III: صورة التشوييه بكتلة 5g + هدرجة باستعمال :

(a) الالكترونات الثانوية (SE).

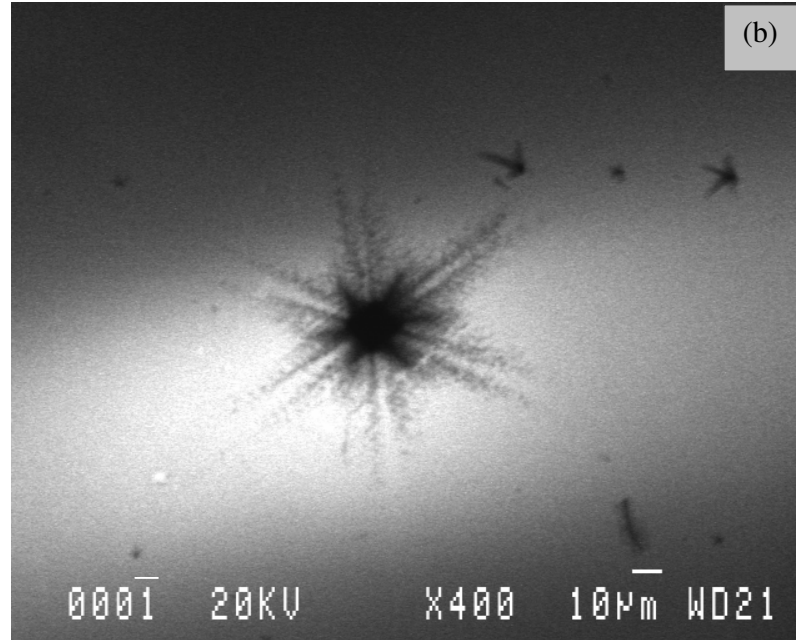
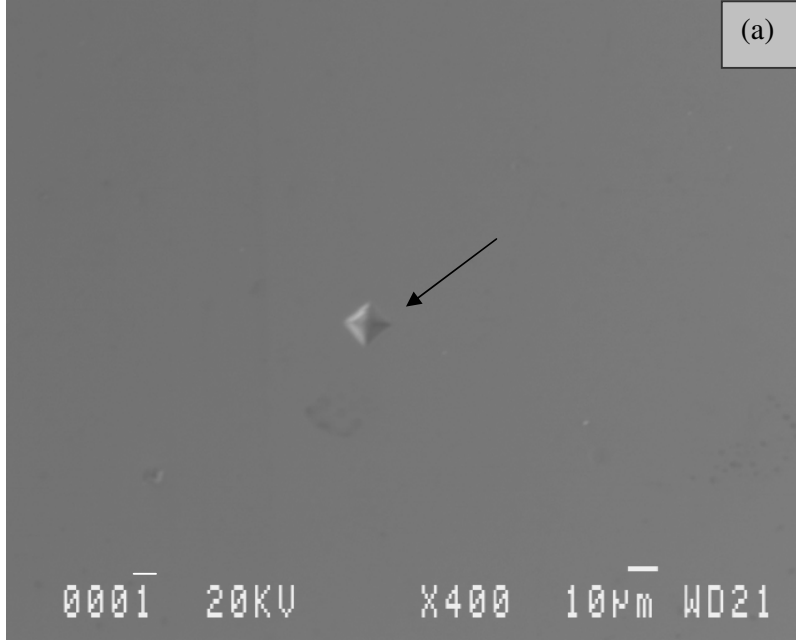
(b) التآلق المهبطي (CL).



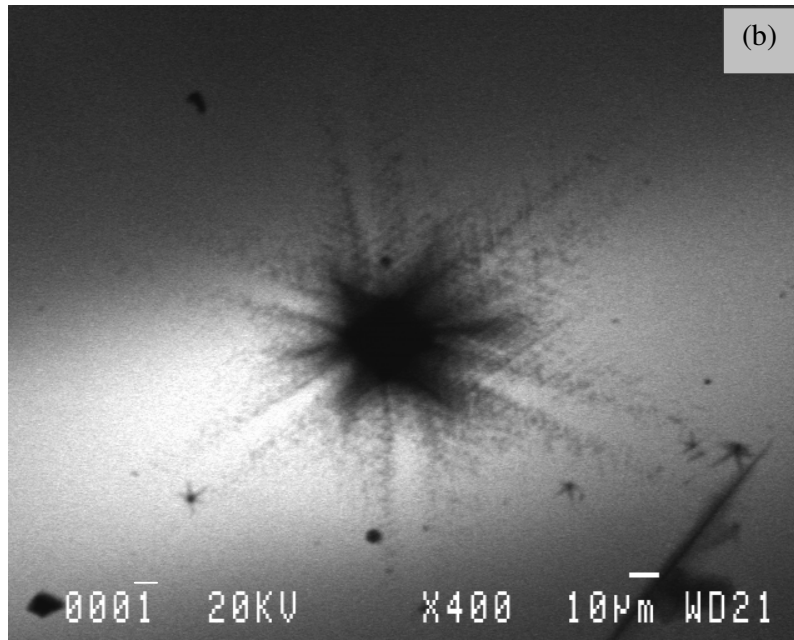
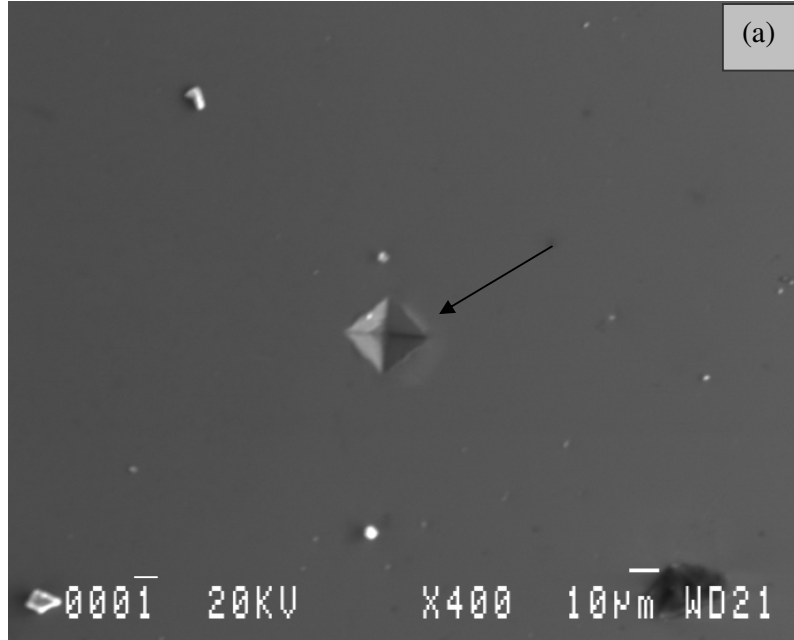
الشكل III.17: صورة التشوييه بكتلة 15g + هدرجة باستعمال :

(a) الالكترونات الثانوية (SE).

(b) التآلق المهبطي (CL).



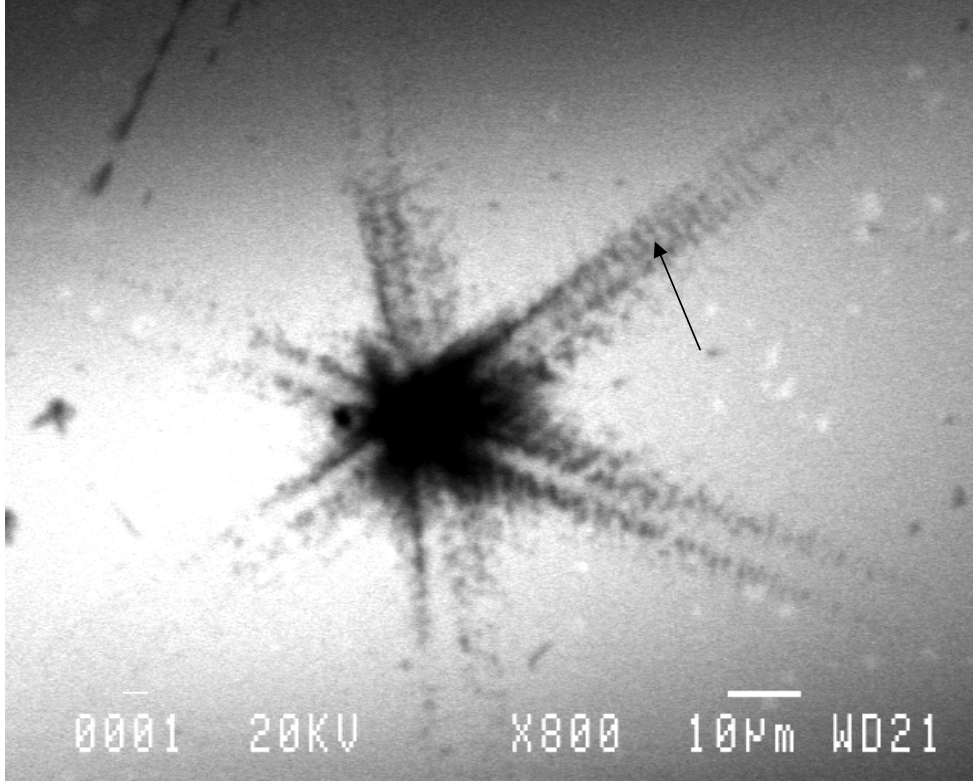
الشكل III.18. صورة التشويه بكتلة 40g + هدرجة باستعمال:
(a) الالكترونات الثانوية (SE).
(b) التآلق المهبطي (CL).



الشكل 19.III: صورة التشويه بكتلة 90g + هدرجة باستعمال:

(a) الالكترونات الثانوية (SE).

(b) التآلق المهبطي (CL).

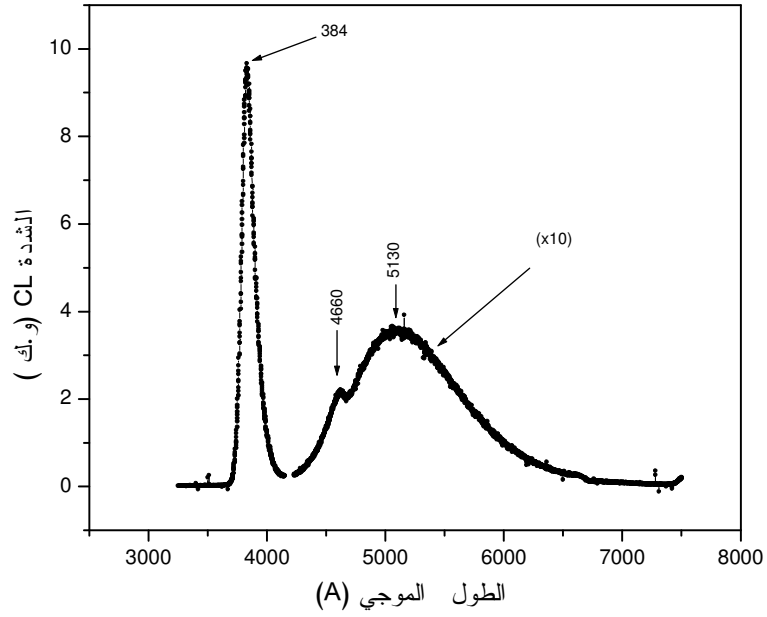


الشكل III.20. الصورة CL للتشويه بكتلة 5g + هدرجة (تكبير 800).

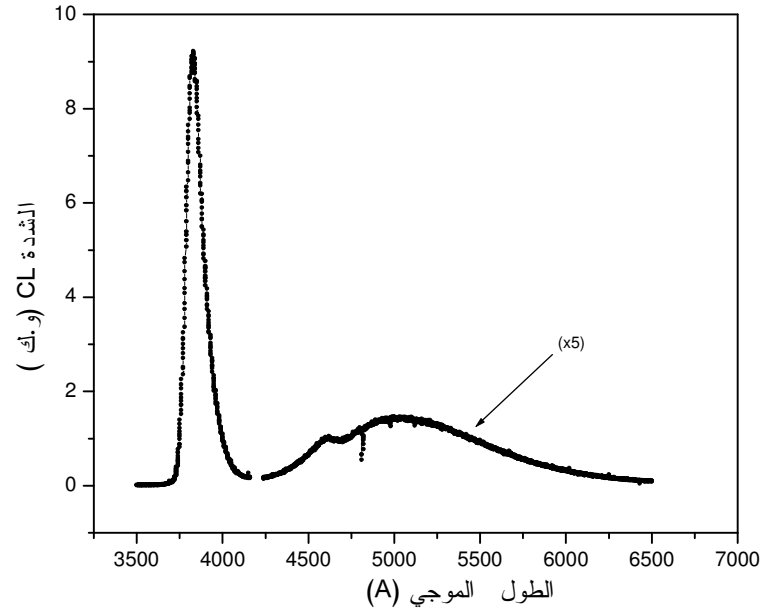
تمثل الأشكال III.21 و 22 و 23 أطيف التالق المهبطي (CL) بعد الهدرجة. حيث نلاحظ أن الهدرجة تؤدي إلى زيادة الانبعاث فوق البنفسجي. هذا يعني أن عملية الهدرجة أدت إما إلى تخميل المراكز غير المشعة المرتبط ظهورها بالتشويه من خلال تكوين مركبات معها غير فعالة ضوئيا أو تكوين مراكز مشعة من خلال تفاعل لهيدروجين مع البلورة.

يلاحظ أيضا ظهور قمتين ضعيفتين جدا متداخلتين نوعا ما، الأولى ضيقة نوعا ما عند حوالي 4660 \AA ($\sim 2.7 \text{ eV}$)، وهو انبعاث في المجال الأزرق من الطيف يمكن أن يعزى إلى الانخلاعات التي أثيرت عند الهدرجة. وقد أرجع Albrecht و معاونوه هذا الانبعاث إلى الانخلاعات 60° في المستوي (0001) في GaN [200]. القمة الثانية واسعة، تتمركز تقريبا حول 5130 \AA (2.4 eV) (تقع في المجال الأخضر من الطيف). وقد وجد Vanheusden و معاونوه أن الانبعاث في الأخضر يزداد بزيادة تركيز الحاملات الحرة [201]. يمكن للهدرجة أن تنتج مركبات مكونة من فراغات الأكسجين (V_O) و أيونات الهيدروجين (H^+) ($V_O - H^+$) تتصرف كمانحات و هذا ممكن من الناحية النظرية [92]. إذن يمكن أن يربط ظهور هذه القمة الضعيفة بزيادة تركيز الحاملات الحرة بعد عملية الهدرجة.

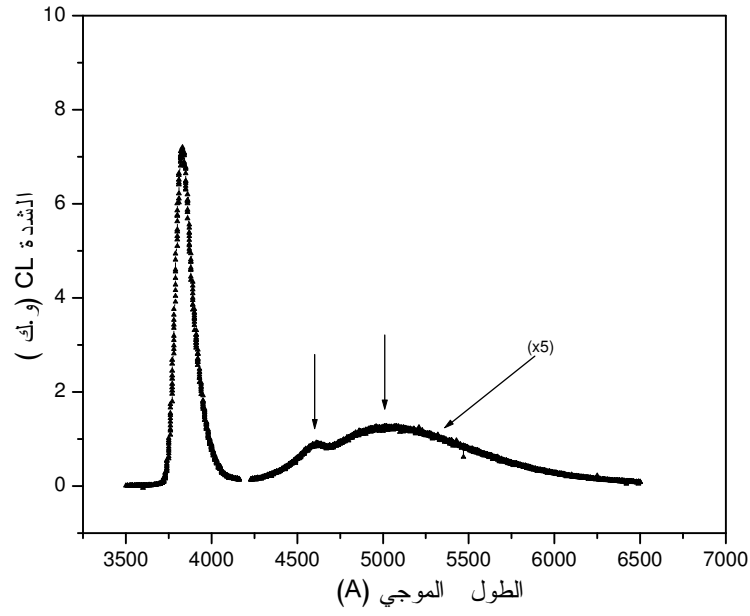
نشير إلى أنه اقترحت العديد من الآليات لتفسير الإرسال في المجال المرئي بشكل عام لكن يبقى أصله محل خلاف لدرجة التناقض أحيانا و السبب في ذلك يعود لتعقيد البنية المجهرية. و يبدو أن الفصل في أصل هذا الإرسال يظل صعبا و لن يكون في القريب العاجل.



الشكل III . 21. طيف التآلق المهبطي (CL) عند التشويه بـ 15g + هدرجة.



الشكل III . 22. طيف التآلق المهبطي (CL) عند التشويه بـ 40g + هدرجة.



الشكل III . 23. طيف التآلق المهبطي (CL) عند التشوييه بـ 90g + هدرجة.

2.1.III. تحليل التآلق الضوئي (PL)

1.2.1.III. عند 4.2°K

تبيين الأشكال 24.III ، 25.III ، 26.III أطياف التآلق الضوئي (PL) عند درجة حرارة الهليوم السائل (4.2°K) للعينات الأصلية، المشوهة و المشوهة المهدرجة. الإثارة تمت بواسطة حزمة ليزيرية (Ar^+) ذات طول موجي يساوي 351.4 nm و استطاعة تقدر بـ 15 mW. أهم الخطوط الطيفية الموجودة في كل العينات هي ($D_1^{\circ}X$ ، $D_2^{\circ}X$ ، $A_B X$ ، D_2-1LO ، $D-A$). الجدول 2.III يجمع مختلف الانتقالات الموجودة مع طاقة كل انتقال. نلاحظ في الطيف انبعاث فوق بنفسجي (UV) (المرتبط بالتآلق بالقرب من حد الحزمة) شديد في كل العينات. تتناقص شدة الانبعاث (UV) بعد التشويه بحوالي 60%، لتزداد مرة أخرى بعد الهدرجة لتبلغ حوالي 70% من قيمتها قبل التشويه. ينزاح موضع القمة UV باتجاه الطاقات الصغيرة بمقدار صغير يقدر بحوالي 1.1 meV. بعد التشويه تصبح القمة UV أكثر اتساعاً. لوحظ سلوك مشابه في GaN بعد التشويه و التسخين و كان مقدار الانزياح يساوي 7 meV [202].

3.2173	3.2533	3.2899	3.3222	3.3332	3.3609	3.3658	3.3764	العينة
D1-A	1LO-D ₂	(e, A°)	2e(D1)	2e(D2)	D1°X	D2°X	X _A	(a)
3.2161	3.2513	3.2894	3.3213	3.3335	3.3598	3.3649	3.3762	العينة
D1-A	1LO-D ₂	(e, A°)	2e(D2)	2e(D2)	D1°X	D2°X	X _A	(b)
3.2171	3.2513	3.2894	3.3209	3.3334	3.3598	3.3645	3.3764	العينة
D1-A	1LO-D ₂	(e, A°)	2e(D1)	2e(D2)	D1°X	D2°X	X _A	(c)

الجدول 2.III . مختلف الانتقالات الملاحظة في الطيف PL:

(a) أصلية.

(b) مشوهة.

(c) مشوهة مهدرجة.

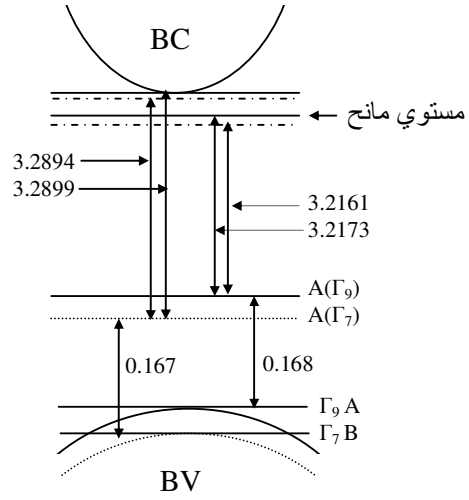
- X_A - مثار حر مرتبط بالحزمة A.
- $Dn^\circ X$ - مثار مرتبط بالمانحة رقم n
- $2e(Dn)$ - الإلكترونين الكوكبين المرتبطين بالمستوي Dn.
- (e, A°) - الانتقال بين إلكترون حر و آخذة.
- $Dn-A$ - الانتقال بين المانحة Dn و الآخذة.
- $(Dn-A)-LO$ - الارتداد الفونوني المرتبط بالانتقال Dn-A.

يمكن تقدير المستوي الطاقى للمانحات E_D انطلاقاً من طاقة الإلكترونين الكوكبين D_2 . باستعمال العلاقة التالية [168، 169]:

$$E_D = \frac{4}{3} [E(D^\circ X) - E(D_2)]$$

حيث $E(D^\circ X)$ هي طاقة انتقال مثار مرتبط بالمانحة، $E(D_2)$ طاقة الإلكترونين الكوكبين. قد تحصلنا على القيم التالية: $E_{D_1} = 51.6 \text{ meV}$ ، $E_{D_2} = 43.5 \text{ meV}$ ، وذلك للعينات غير المشوهة. هذه القيم قريبة من نتائج العديد من الباحثين [159، 169]. وقد أشار Look و معاونوه [1] إلى وجود نوعين من المانحات: الأول بمستوي طاقي يساوي 61 meV و الثاني بمستوي مساو لـ 31 meV . يمكن أن تكون المستويات المانحة E_{D_1} ناتجة عن شائبة أو عيب ذاتي برغم أن كل من ذرات الزنك الانغراسية و حتى فراغات الأكسجين تتصرفان كمانحات غير عميقة [201]. يمكن أن تعزى أيضاً إلى الألومنيوم (Al) [99]، في حين يمكن أن تعزى المستويات E_{D_2} لذرات الزنك الانغراسية.

بالنسبة للعينات المشوهة أعطت النتائج القيم التالية: $E_{D_1} = 51 \text{ meV}$ و $E_{D_2} = 41.5 \text{ meV}$ نلاحظ أن المستويات المانحة D1 لم يتغير موضعها بشكل محسوس و من ثم فهي قليلة التأثير بالتشويه. في حين يتغير الموضع الطاقى للمستوي الثاني D2 بشكل محسوس و من ثم فهي تتأثر بالتشويه. يظهر أثر التشويه أيضاً على خطي الانبعاث عند 3.2899 eV و 3.2173 eV ، حيث ينزاح الخطان باتجاه الطاقات المنخفضة. الخط 3.2899 eV نرجعه إلى انتقال بين إلكترون حر و مستوي آخذ مرتبط بحزمة التكافؤ B [170].



الشكل III. 27: نموذج الانتقال غير الذاتي عند 3.2898 eV و 3.2173 eV [170].

بعملية التشويه تقل طاقة هذا الخط بحوالي $0.5m \text{ eV}$ (3.2894)، في حين أن الخط 3.2173 eV الذي يعزى إلى انتقال بين مانحة و آخذة مرتبطة بحزمة التكافؤ [170] فإنه يقل بحوالي 1 meV ، و الشكل 27.III يعطي نموذجا لهذين الانتقالين. هذا الانزياح الصغير يعكس الفارق الطاقي بين المستوي المانح D1 قبل و بعد عملية التشويه.

بعد الهدرجة تصبح طاقات الربط للمستويات المانحة مساوية: $E_{D1} = 51.8 \text{ meV}$ ، $E_{D2} = 41.2 \text{ meV}$. أي أنها لم تعاني تغيرا كبيرا بعد عملية الهدرجة. من طاقة الانتقال A_{BX} يمكن تقدير طاقة ربط الآخذة من العلاقة [170]:

$$E_A = E_g^A - E_{D1} - E_{D1-A}$$

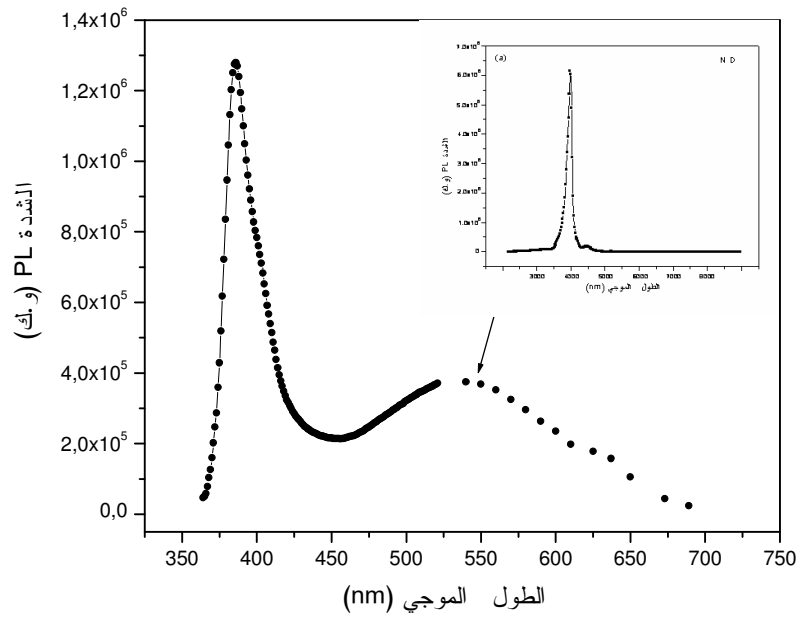
حيث E_g^A هي طاقة الحزمة الممنوعة للمستوي A و تساوي 3.437 eV [211].

القيمة المحصل عليها تساوي 167 meV و هي قريبة جدا من القيمة التي وجدها Meyer و معاونوه [203] و المقدرة بـ $165m \text{ eV}$. تشير إلى بعض القيم المحصل عليها من قبل باحثين آخرين: 158 meV [170]، 195 meV [169]، $180 \pm 10 \text{ meV}$ [204]. كما أن الطبيعة الكيميائية لهذه الآخذة غير معروفة، رغم أنه في بعض الأبحاث تعزى للنتروجين (N_0) [169].

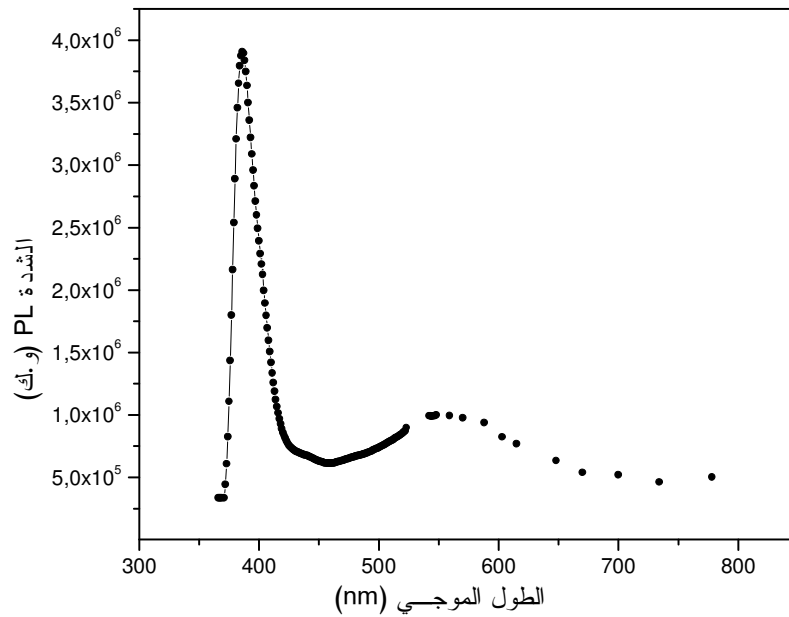
و الخلاصة هي أن عملية التشويه خفضت شدة الانبعاث فوق البنفسجي كنتيجة لتصرف الانخلاعات كمراكز غير مشعة و لم تؤثر على المستوي الطاقي الأول بشكل كبير لكنها بالمقابل أثرت على المستوي المانح الثاني و من ثم يمكن أن يكون مرتبط بعيب ذاتي. أما عملية الهدرجة فقد أدت إما إلى تخميل جزء من المراكز غير المشعة المرتبطة بالتشويه (الانخلاعات) أو أنها شكلت مراكز التحام مشعة و من ثم ازدادت شدة الانبعاث فوق البنفسجي.

III.2.2.1. عند درجة حرارة الغرفة (298°K)

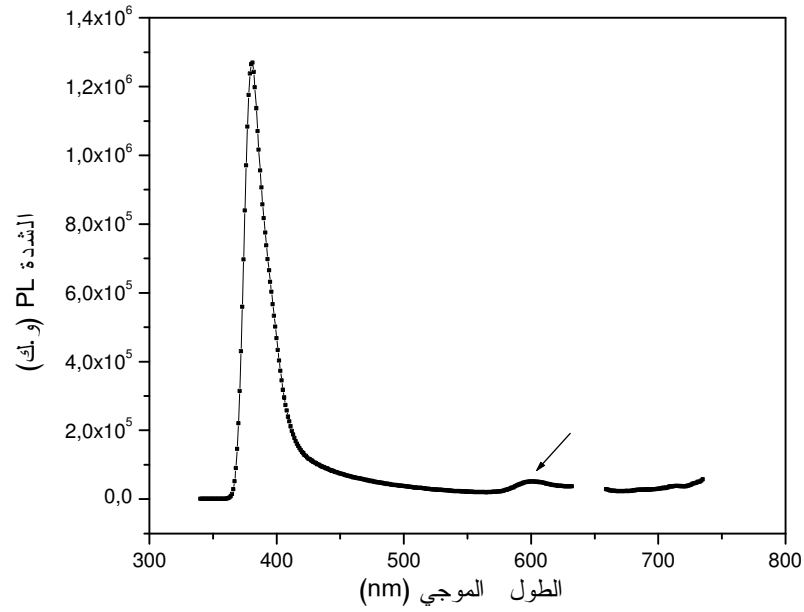
تمت قياسات الإشعاع (التألق) الضوئي في درجة حرارة الغرفة باستعمال حزمة ليزر He-Cd ذات طول موجي 355 nm و استطاعة تقدر بـ 0.15W/cm^2 . كما استعمل أيضا مصباح طول موجة الإثارة التي يحدثها تساوي 325 nm. بشكل عام يشتمل الطيف PL على قمة UV شديدة عند حوالي 390 nm بالإضافة إلى قمة ضعيفة و متسعة متمركزة حول 550 nm. شدة الانبعاث UV و ضعف الانبعاث في الأخضر يعكس النوعية الجيدة لسطح البلورة. يمثل الشكلان III.28 و III.29 طيفا التألق الضوئي للعينات المشوهة و المشوهة المهدرجة. الملاحظ هو أن عملية التشويه أدت إلى تناقص شدة الانبعاث UV بالإضافة إلى أن الخط أصبح أكثر اتساعا (FWHM=384 meV). تعزى هذه القمة إلى التحام المثارات الموافقة للانبعاث بالقرب من حد الحزمة (D^0X). و أيضا ظهور قمة متسعة بحدود 550 nm تعود لمراكز عميقة و التي تعزى غالبا لفراغات الأكسجين (V_0) حيث الانبعاث يكون ناتجا عن الالتحام المشع لثقب مولد ضوئيا مع إلكترون يشغل فراغ الأكسجين [201]. انخفاض شدة الانبعاث UV يرجع إلى إدخال كثافة عالية من المراكز غير المشعة خلال عملية التشويه. يمكن أن يكون أصل هذه المراكز هو الانخلاعات المحتثة بعملية التشويه. بعد عملية الهدرجة ازدادت شدة القمة UV و أصبحت أكثر ضيقا حيث أصبح العرض في منتصف القمة (FWHM) يساوي حوالي 168 meV، كما انخفضت شدة القمة عند 550 nm. هذا يعني أن جزءا من المراكز غير المشعة المولدة بعملية التشويه قد زالت أو أنها أصبحت غير فعالة. كما أن الهدرجة أدت إلى تخميل جزءا من المراكز العميقة و هو ما أدى إلى تناقص شدة الانبعاث في الأخضر. عند استعمال المصباح للإثارة لوحظ سلوك مشابه بالنسبة للشدة و لكن العرض في منتصف القمة FWHM أخذ شكلا معاكسا حيث ازداد بعد عملية الهدرجة كما يشير لذلك الشكلان III.30 و III.31.



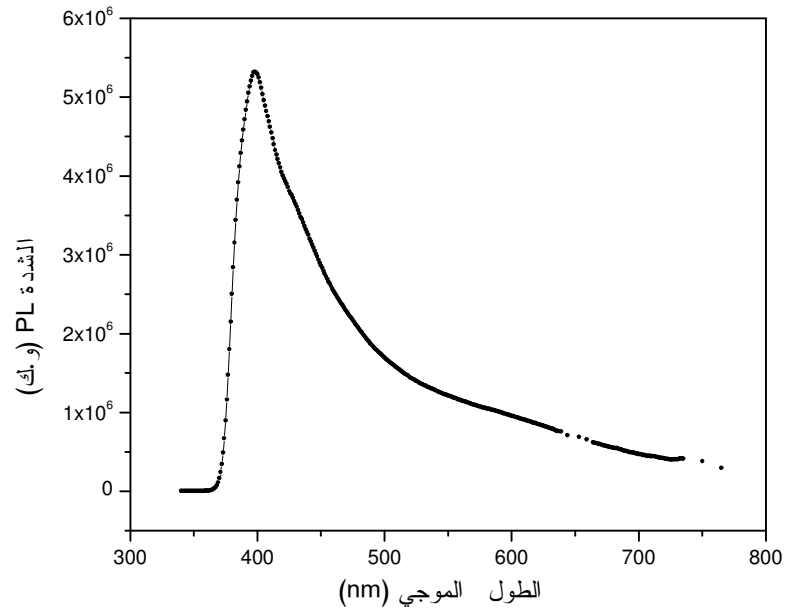
الشكل 28.III : طيف التآلق الضوئي بعد التشويه باستعمال الليزر للإثارة في درجة حرارة الغرفة. في الداخل: طيف العينة الأصلية



الشكل 29.III : طيف التآلق الضوئي بعد التشويه + درجة استعمال الليزر للإثارة (في درجة حرارة الغرفة).



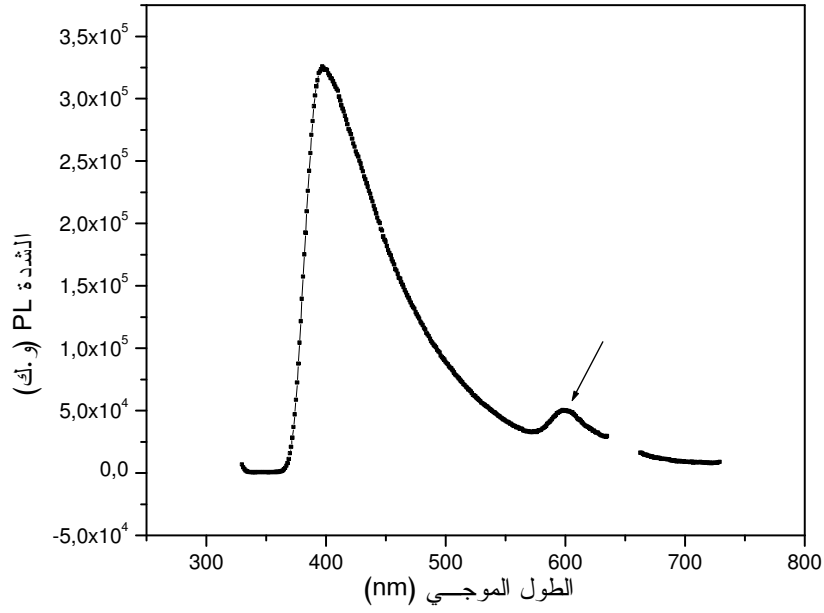
الشكل 30.III. طيف التآلق الضوئي بعد التثويه باستخدام المصباح للإثارة (في درجة حرارة الغرفة).



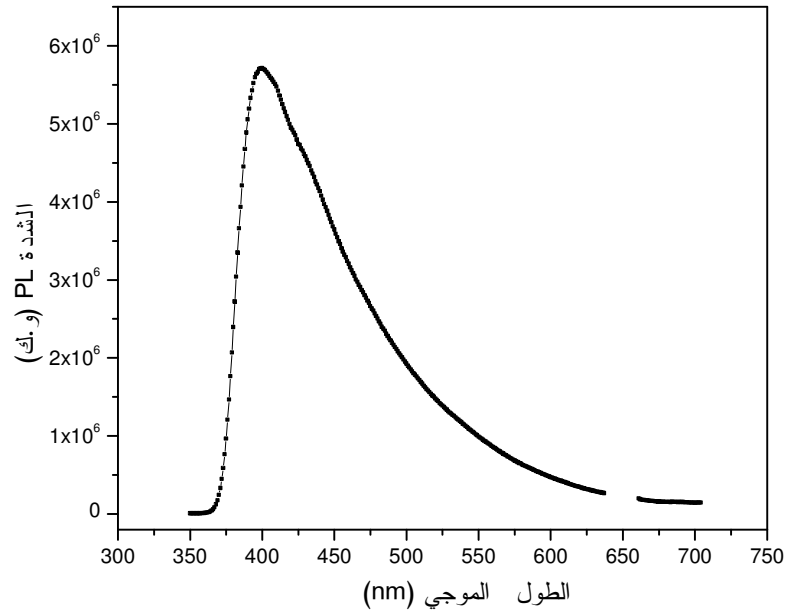
الشكل 31.III. طيف التآلق الضوئي بعد التثويه + هدرجة باستخدام المصباح للإثارة (في درجة حرارة الغرفة).

III.3.2.1. تأثير القذف بالليزر

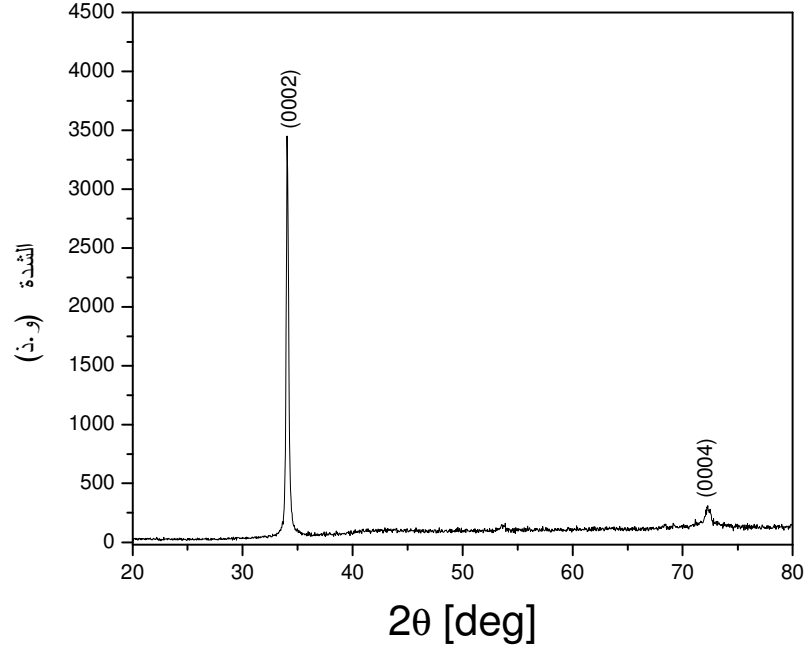
قذف العينة بالليزر أدى إلى اختفاء صورة التشويه كما لوحظ بواسطة المجهر. يمثل الشكلان 32.III و 33.III طيفا التآلق الضوئي PL باستعمال المصباح للعينات المشوهة و المشوهة المهدرجة بعد تعريضها لشعاع ليزر. إذ أنه في العينات المشوهة تناقصت شدة الانبعاث فوق البنفسجية و انزاحت بشكل طفيف باتجاه الطاقات المنخفضة. هذا الانزياح يمكن تفسيره بأنه ناتج عن التغير الموضعي لمحيط المراكز المسؤولة عنه. كما ظهرت قمة ضيقة نوعا ما عند 600 nm (في المجال البرتقالي من الطيف). نشير إلى أن العينات بعد تعرضها لشعاع الليزر تغير لونها بشكل طفيف نحو البرتقالي. أما بالنسبة للعينات المهدرجة فقد ازدادت الشدة UV و انزاحت باتجاه الأطوال الموجية الكبيرة مع عدم ظهور أية قمة إضافية. نشير إلى أنه لوحظ بالمجهر في العينات المهدرجة سطحاً مؤلفاً من سداسيات أضلاع و من ثم يمكن ربط هذا التحول بزيادة الشدة UV. يمثل الشكلان 34.III و 35.III طيف الانعراج X بعد القذف بالليزر للعينات المشوهة فقط، و المشوهة المهدرجة. الملاحظ هو اختلاف شدة الأشعة المنعرجة بين العينتين و هذا يعني تدهور سطح العينة المشوهة فقط مقارنة بالعينة المهدرجة.



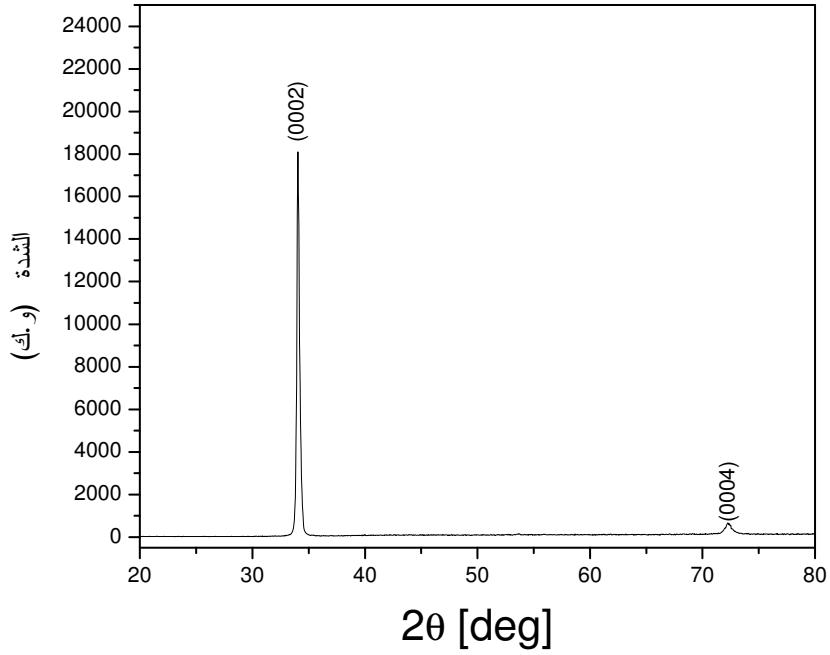
الشكل III.32. طيف التآلق الضوئي بعد التشويه + القذف بالليزر (في درجة حرارة الغرفة).



الشكل III.33 : طيف التآلق الضوئي بعد التشويه + الهدرجة + القذف بالليزر (في درجة حرارة الغرفة).



الشكل 34.III. طيف الانعراج X للعينة المشوهة + القذف بالليزر.



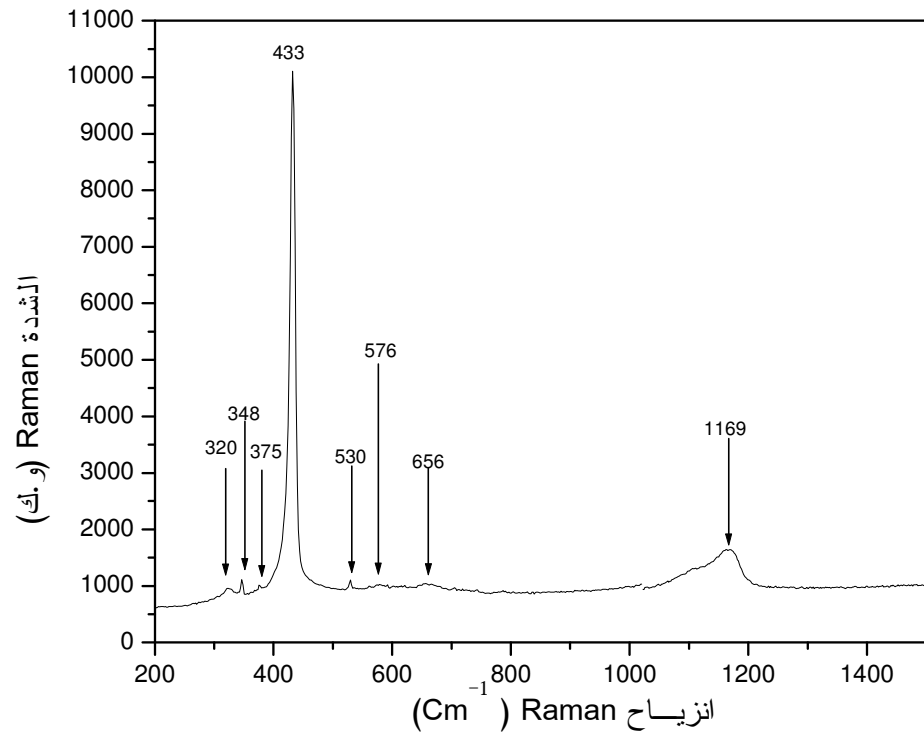
الشكل 35.III. طيف الانعراج X للعينة المشوهة + المهدرجة + القذف بالليزر.

3.1.III. مطيافية Raman

الأكسيد ZnO ذو البنية السداسية من النوع Wurtzite ينتمي إلى النوع البلوري C_{6v}^4 . أنماط الفونونات (الاهتزازات) الفعالة في تشتت Raman هي: $2(E_2)$ ، $1(A_1(TO))$ ، $1(A_1(LO))$ ، $1(E_1(TO))$ ، $1(E_1(LO))$.

طيف Raman المحصل عليه بعيدا عن المنطقة المشوهة متوافق مع البنية السداسية لـ ZnO من خلال وجود القمة E_2^h عند 433 cm^{-1} (الشكل 36.III). موضع القمة E_2^h مختلف بشكل طفيف عن القيم التجريبية المحصل عليها من قبل باحثين آخرين [81] ($\sim 437 \text{ cm}^{-1}$)، لكنها منطبقة تماما مع ما وجدته Tsuboi و معاونوه [205] بالحسابات. هذا الانزياح في القمة E_2^h قد يكون ناتجا عن ارتفاع استطاعة الليزر و كذا مساحة البقعة [206]. قيمة عرض القمة في منتصفها (FWHM) تساوي 11.1 cm^{-1} و هي قريبة جدا مما وجدته Youn و معاونوه (11.4 cm^{-1}) [81]. عموما فإن النمط E_2^h يمثل القمة المميزة للطور السداسي من النوع Wurtzite [207]. إضافة إلى هذه القمة الشديدة، تظهر قمم ضعيفة الشدة عند 347 cm^{-1} ، 328 cm^{-1} ، 528 cm^{-1} ، 576.3 cm^{-1} ، 660 cm^{-1} ، 1161 cm^{-1} ، 1926 cm^{-1} .

يعرف عن القمم 328 cm^{-1} ، 347 cm^{-1} ، 528 cm^{-1} ، 661 cm^{-1} أنها أنماط اهتزاز ناتجة عن آليات تبعثر فونوني متعدد [208، 209]. كما يمكن أن يعزى بعضها إلى بعض العيوب [210]. في حين أن القمة عند 576 cm^{-1} تعود لـ $A_1(LO)$ و سببه هو فراغات الأكسجين، ذرات الزنك الانغراسية أو مركباتهما [81]. يوجه شعاع الليزر بعد عملية التشويه نحو مركز التشويه و ذلك لأخذ الطيف من المنطقة المعتمدة.



الشكل III.36: طيف Raman للعينة الأصلية.

تمثل الأشكال III. 37 و 38 و 39 أطياف Raman مأخوذة من مركز التشويه بأثقال مختلفة حيث نلاحظ أساسا ما يلي :

- انخفاضا في سعة القمة الأساسية E_2^h .

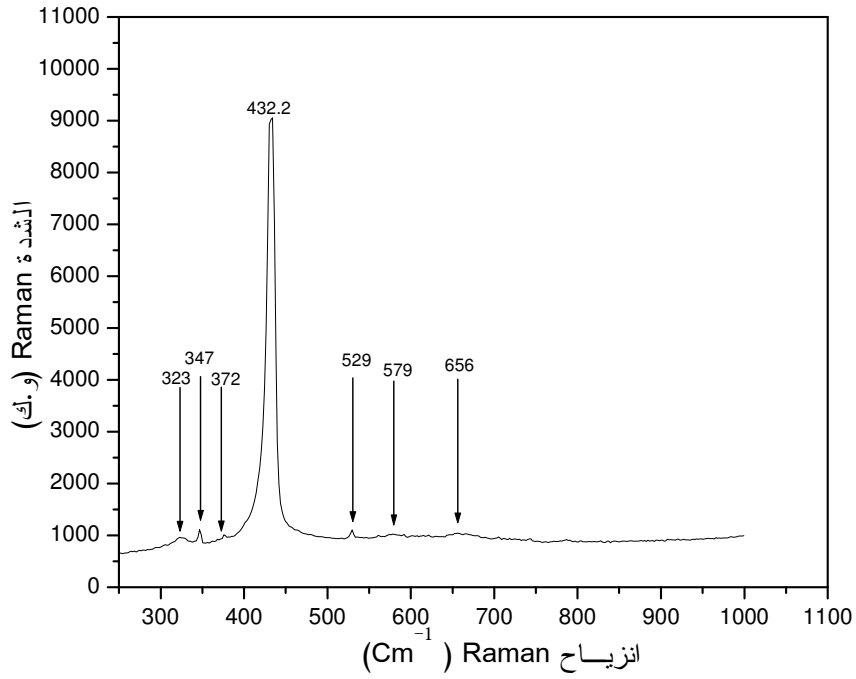
- زيادة عرض القمة E_2^h في منتصفها (FWHM).

يمكن تفسير هذا السلوك باضطراب البنية السداسية في المنطقة المعتمدة دون أن يكون هناك تحولا طوريا. هذا يعني أن الترتيب السداسي في منطقة التشوه يظل موجودا. بالنسبة للقمة عند 1161 cm^{-1} والتي تعزى إلى توافقية E_2^h (الإهتزازات من الرتبة الثانية)، فيلاحظ انخفاضا في سعتها أيضا بعملية التشويه كما في الشكل III.40.

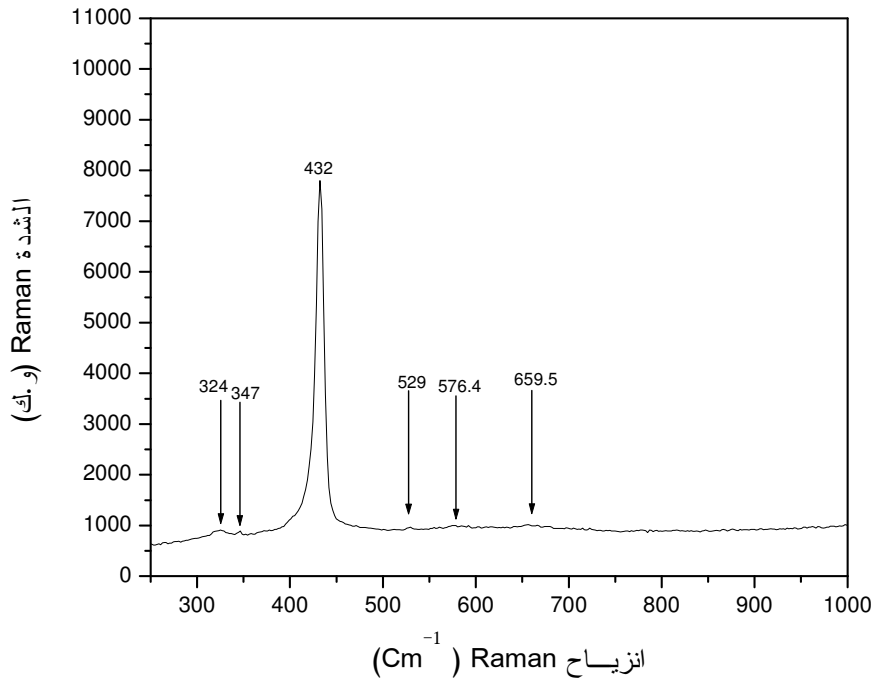
يمثل الشكل III.41 تأثير درجة التشويه على طيف Raman و أساسا القمة E_2^h . حيث نلاحظ انخفاضا في شدة القمة الأساسية (E_2^h) كلما ازداد ثقل التشويه. هذا يعكس تأثير الطيف بشكل عام بدرجة اضطراب منطقة التشوه.

عملية الهدرجة فقط أدت إلى تناقص طفيف في أكبر قمة E_2^h (433.1 cm^{-1}). ظهور قمة جديدة عند 740 cm^{-1} . وانزياح طفيف لبعض القمم كما يشير إلى ذلك الشكل III.42.

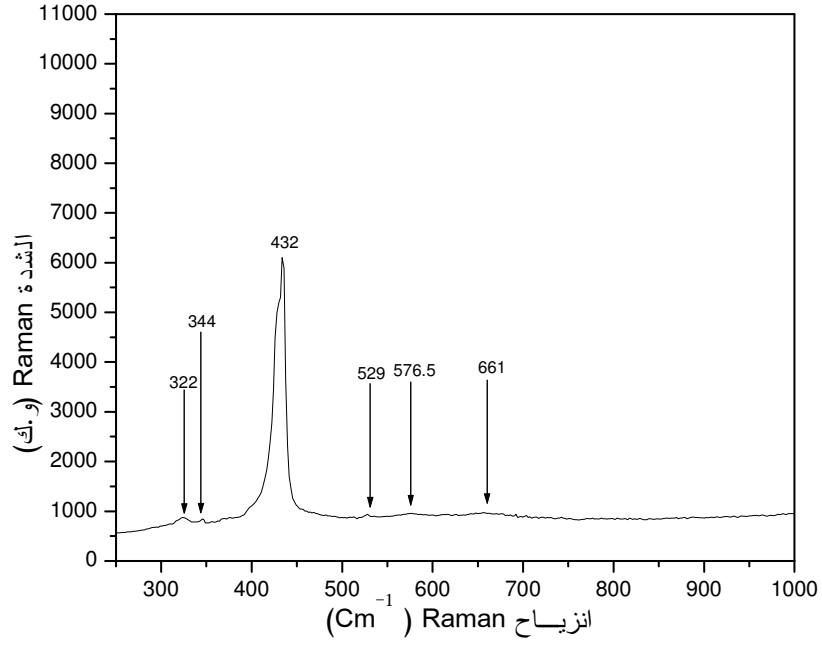
بعد عملية التشويه و الهدرجة لوحظ انخفاض في شدة القمة E_2^h كما في الأشكال III.43 و 44 و 45. كما أن هناك تغيرا بسيطا في شدة القمتين عند 344 cm^{-1} ، 528 cm^{-1} . الشكل III.46 يبين تأثير ثقل التشويه على سعة القمة E_2^h . يلاحظ أيضا انخفاض في الشدة بزيادة ثقل التشويه و هذا يعني زيادة اضطراب المنطقة المشوهة.



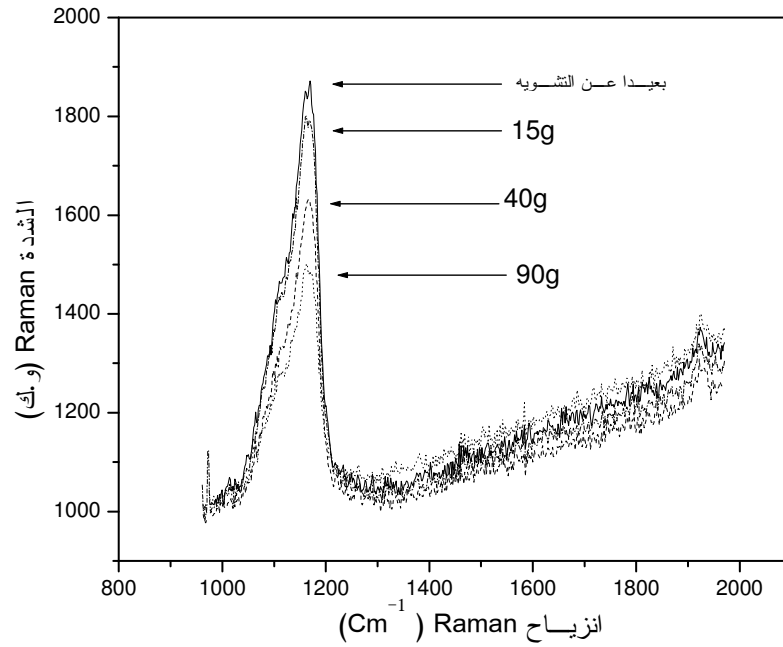
الشكل III.37. طيف Raman عند التشويه بـ 15g.



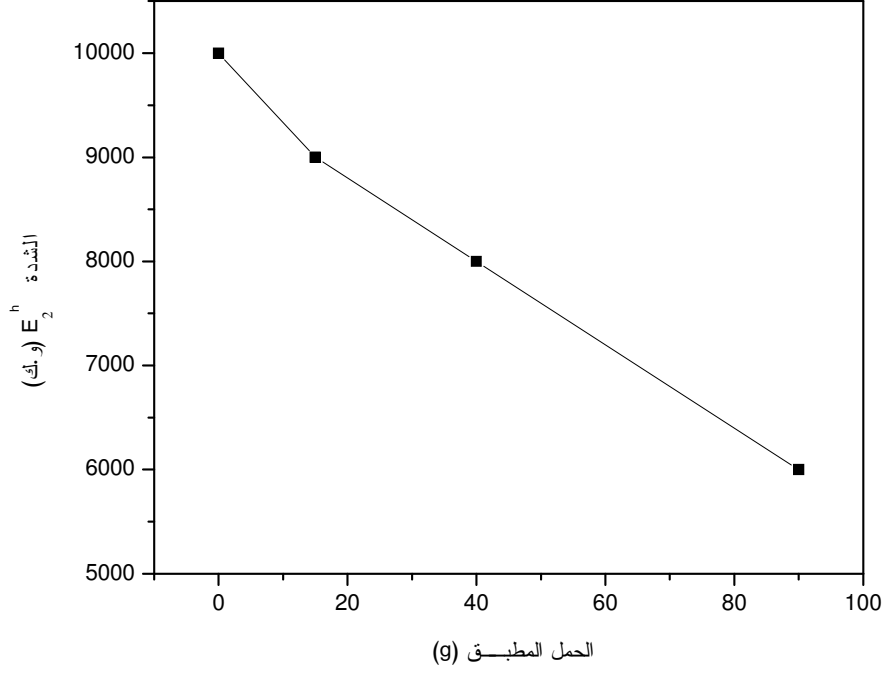
الشكل III.38: طيف Raman عند التشويه بـ 40g.



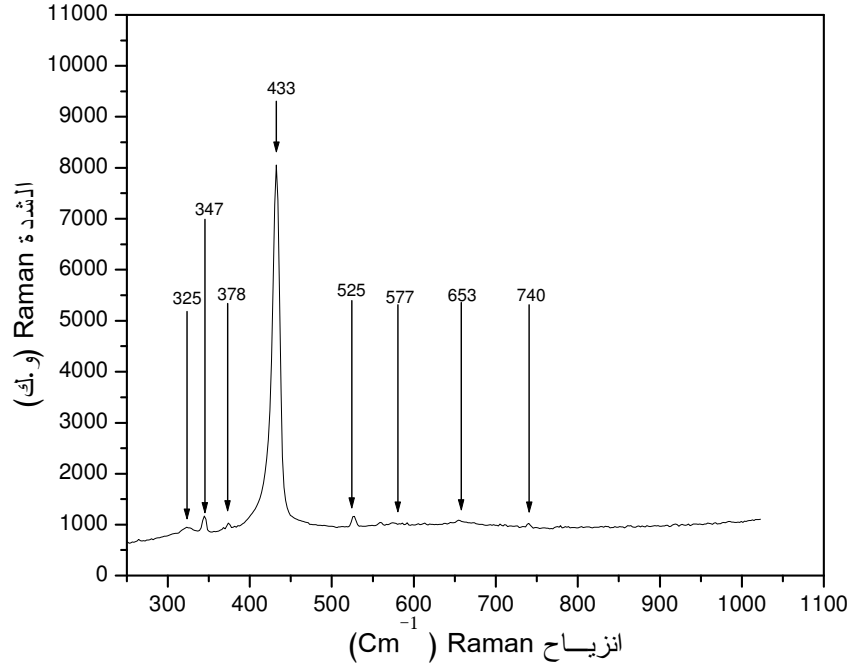
الشكل III.39. طيف Raman عند التشويه بـ 90g.



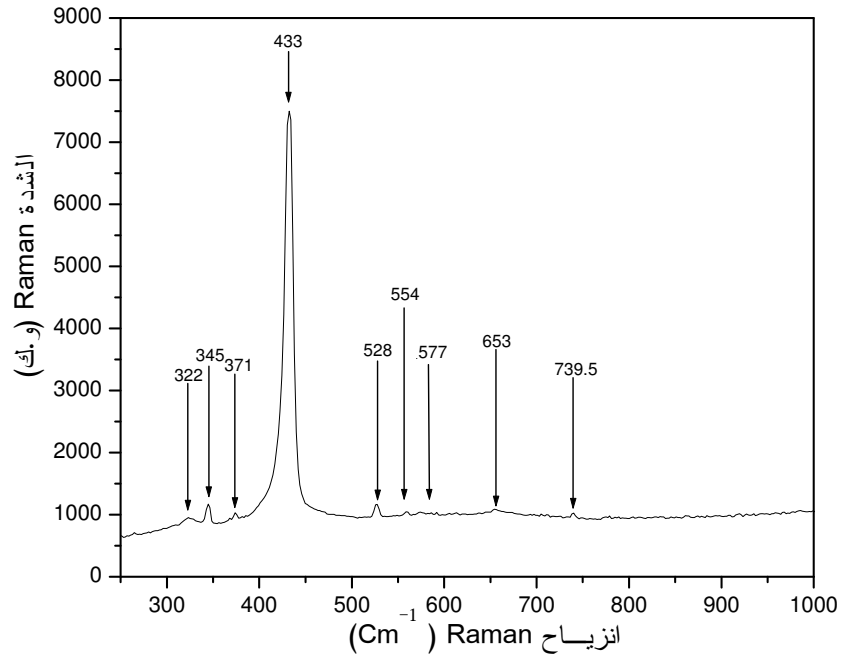
الشكل III.40. تغيير سعة القمة عند 1161cm^{-1} مع التشويه.



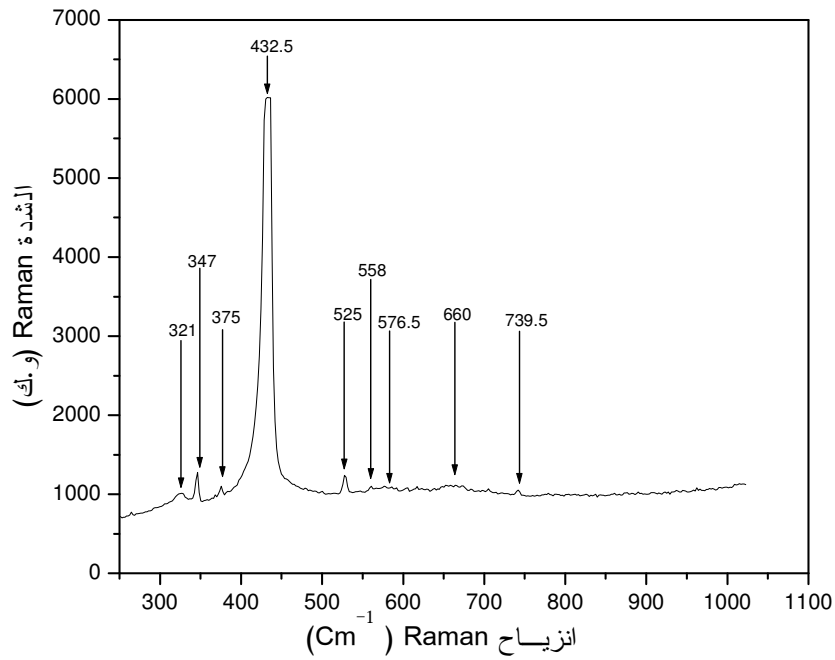
الشكل 41.III. تغير شدة نمط الاهتزاز E_2^h مع الحمل المطبق.



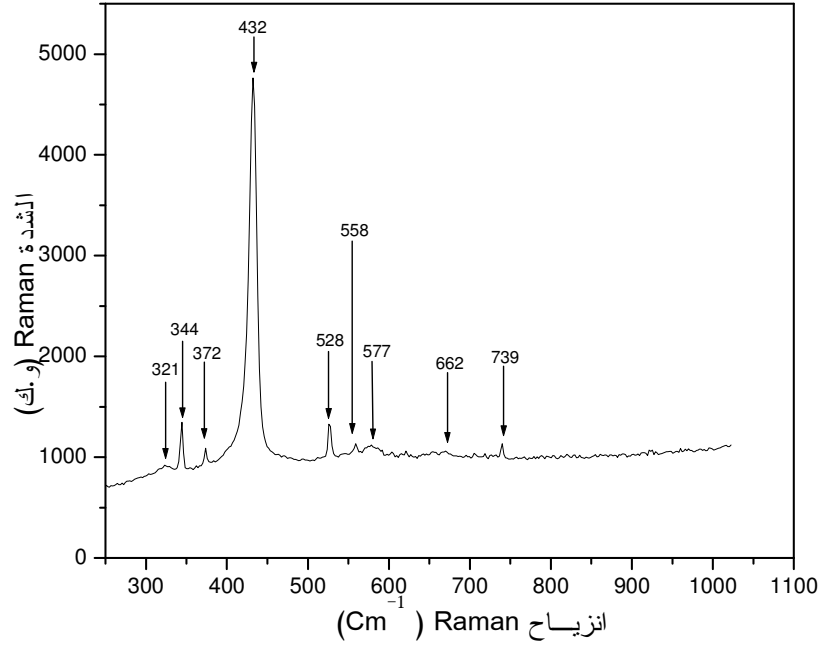
الشكل 42.III. طيف Raman بعيدا عن منطقة التشوه للعينة المهدرجة.



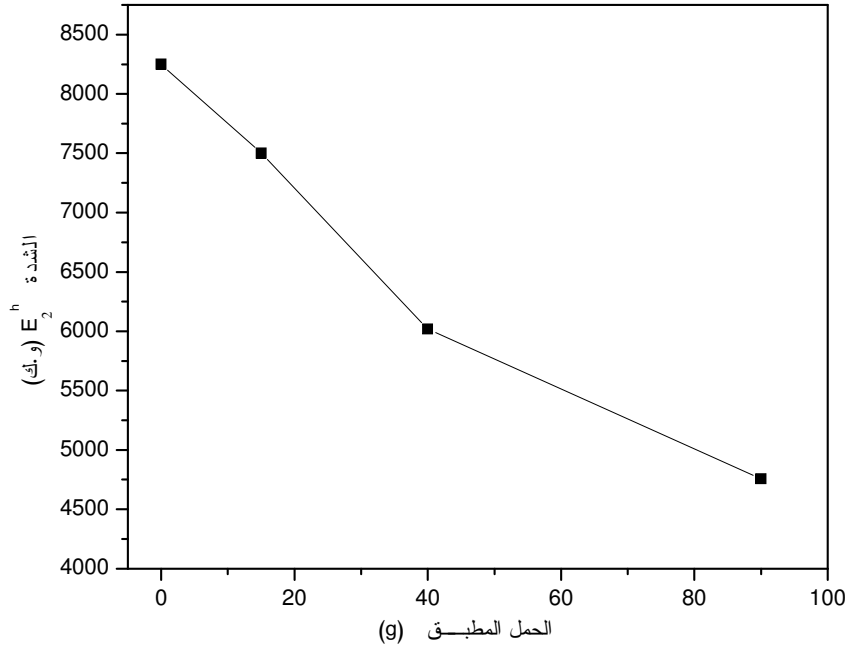
الشكل 43.III. طيف Raman عند التشويه بـ 15g + هدرجة.



الشكل 44.III. طيف Raman عند التشويه بـ 40g + هدرجة.



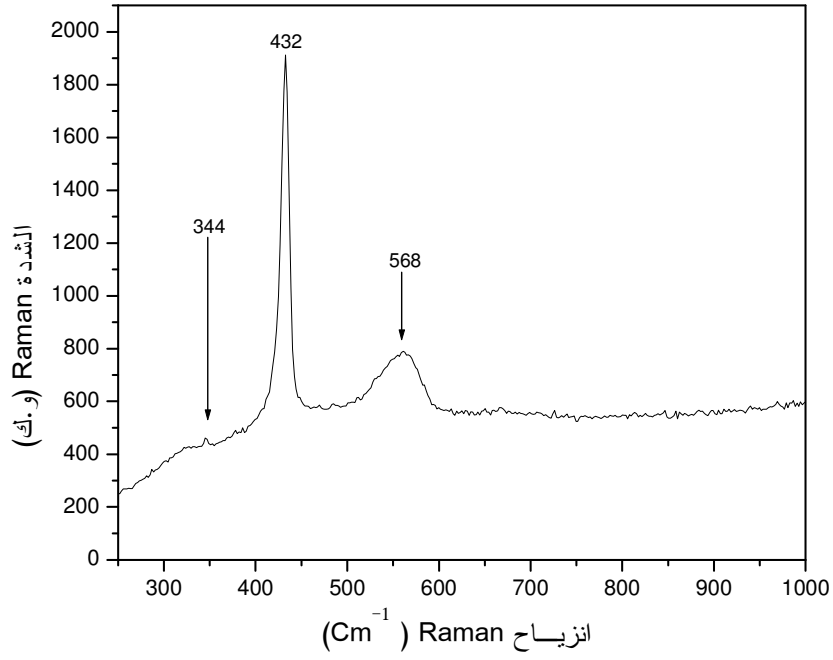
الشكل III.45. طيف Raman عند التشويه بـ 90g + هدرجة.



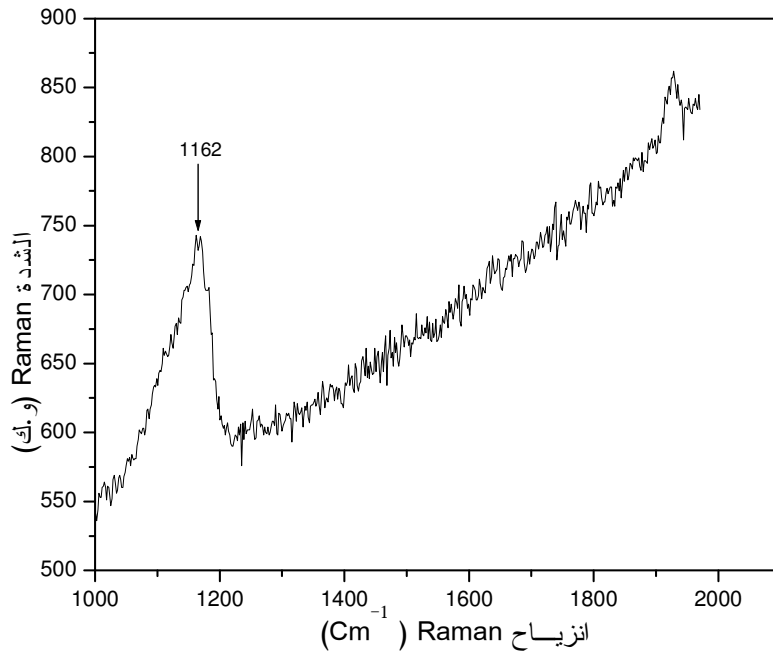
الشكل III.46. تغير سعة النمط E_2^h بدلالة الحمل المطبق للعينة المهدرجة.

III.1.3.1. تأثير القذف بالليزر

تخضع العينات المشوهة لعملية تسخين بالليزر حيث تقذف بشعاع ليزر. الملاحظ هو اختفاء صورة التشويه تماما بحيث لم يظهر لنا عندما أردنا أن نحلل أثر التسخين بالليزر على طيف Raman. كما أن لون العينات تغير بشكل طفيف نحو اللون البرتقالي، و هو ما جعلنا نعتقد أن قذيفتنا الليزر عملتنا على إعادة انتشار الذرات و بالتالي اختفاء التشويه. طيف Raman بعد القذف بالليزر يظهر في الشكل III.47. ما يميز هذا الطيف هو التناقص الشديد في سعة القمة E_2^h . و أيضا ظهور قمة واضحة و شديدة نوعا ما عند 568 cm^{-1} . و غياب بقية القمم ماعدا القمة 344 cm^{-1} . ظهور القمة عند 568 cm^{-1} و التي تعزى إلى النمط $A_1(\text{LO})$ يعني وجود كمية كبيرة من العيوب النقطية (فراغات الأكسجين أو ذرات الزنك الانغراسية) في العينة [81]. هذا يدعم فكرة وجود تركيز عالي من الفراغات، و هو ما تؤكد مطيافية التآلق الضوئي حيث ظهرت بشكل واضح قمة واسعة حول 550 nm و هي تعزى عموما لفراغات الأكسجين. بالإضافة إلى ذلك انخفضت شدة القمة التي تعزى إلى توافقية E_2^h بشكل كبير كما هو ملاحظ في الشكل III.48. اما بالنسبة للعينة المهدرجة فطيف تشتت Raman يكاد يكون منطبقا على طيف العينة غير المهدرجة.



الشكل 47.III. طيف Raman بعد القذف بالليزر.

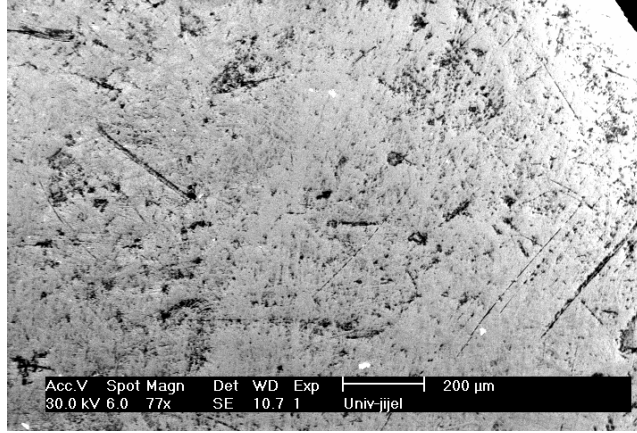


الشكل 48.III. طيف Raman بعد القذف بالليزر في المجال $1000-2000 \text{ cm}^{-1}$.

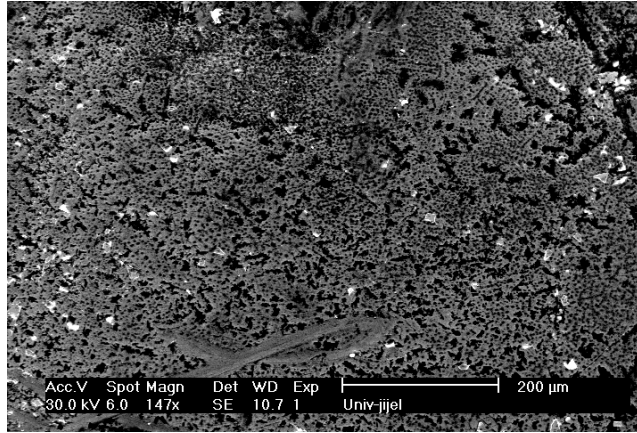
4.1.III. مظهر سطح العينة

الشكل 49.III (a و b و c) يعطي صوراً مأخوذة بواسطة مجهر المسح الإلكتروني. بعد القذف بالليزر تبدو العينات أكثر مسامية (تحتوي على فراغات كثيرة) و هو ما يعكس تفاعل شعاع الليزر مع مادة نصف الناقل. و برغم أن طاقة الإشعاع كبيرة فإن الأكسيد لم ينهار و بالتالي فإن مقاومته تعتبر عالية. وجود الفراغات في العينة يمكن ربطه بظهور القمة الشديدة عند 568 cm^{-1} .

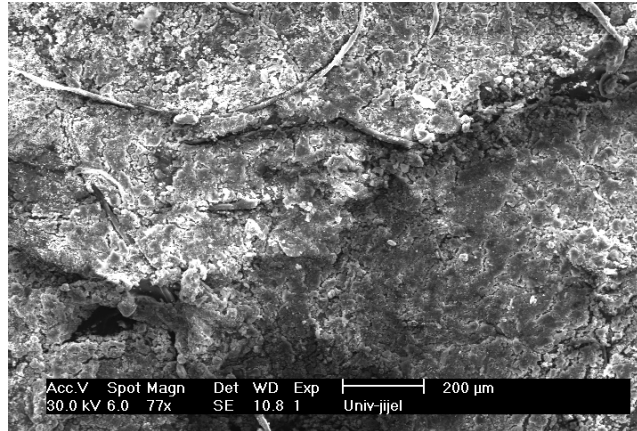
هذه النتيجة البسيطة يمكن أن تكون مقدمة لدراسة مستفيضة لأثر الليزر على الخواص الأساسية لأكسيد الزنك، خصوصا بعد التطور الكبير في مجال الليزرات و مجالات و إمكانيات استخداماتها المتعددة. الشكل 50.III و 51 يمثل صورة للتشويه بواسطة مجهر القوة الذرية حيث بالإمكان تقدير عمق التشويه باستخدام هذه التقنية.



(a)

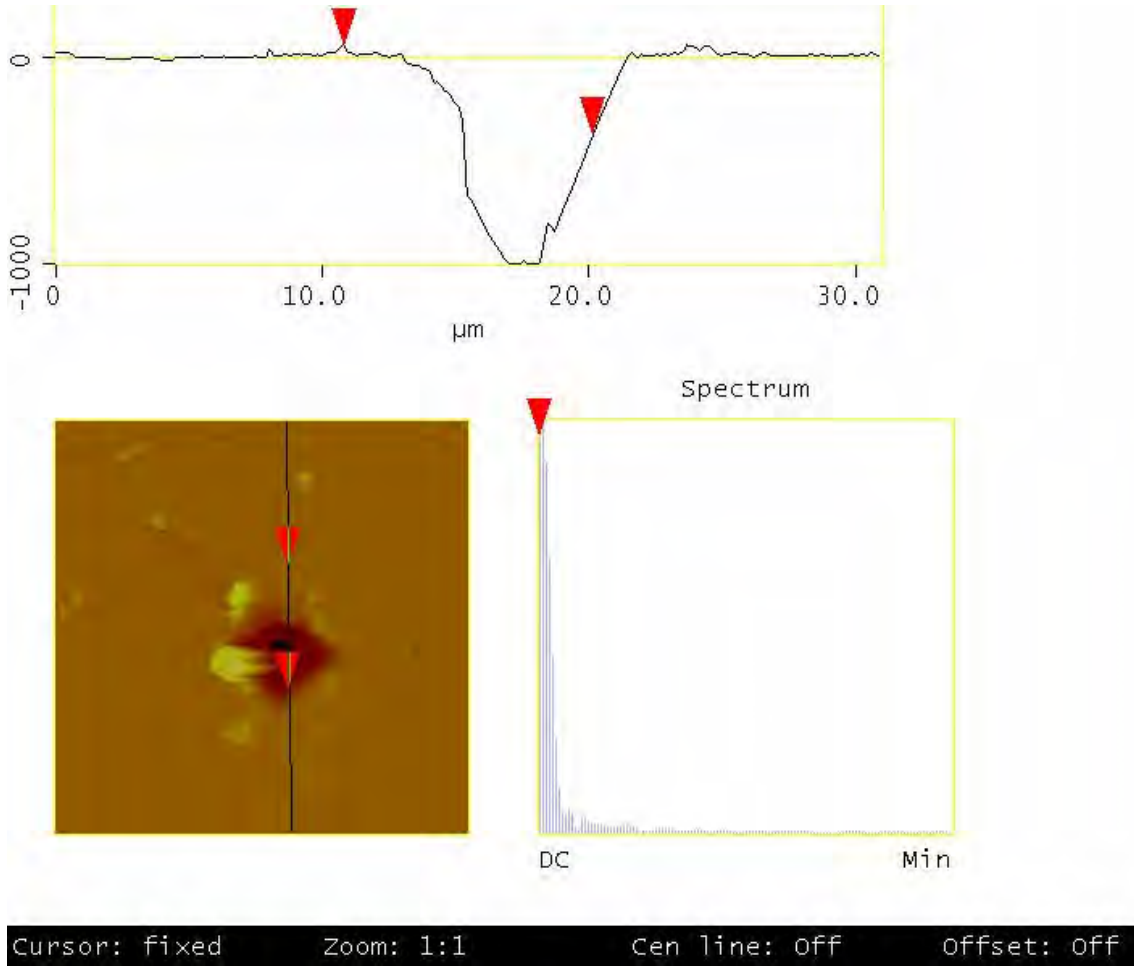


(b)

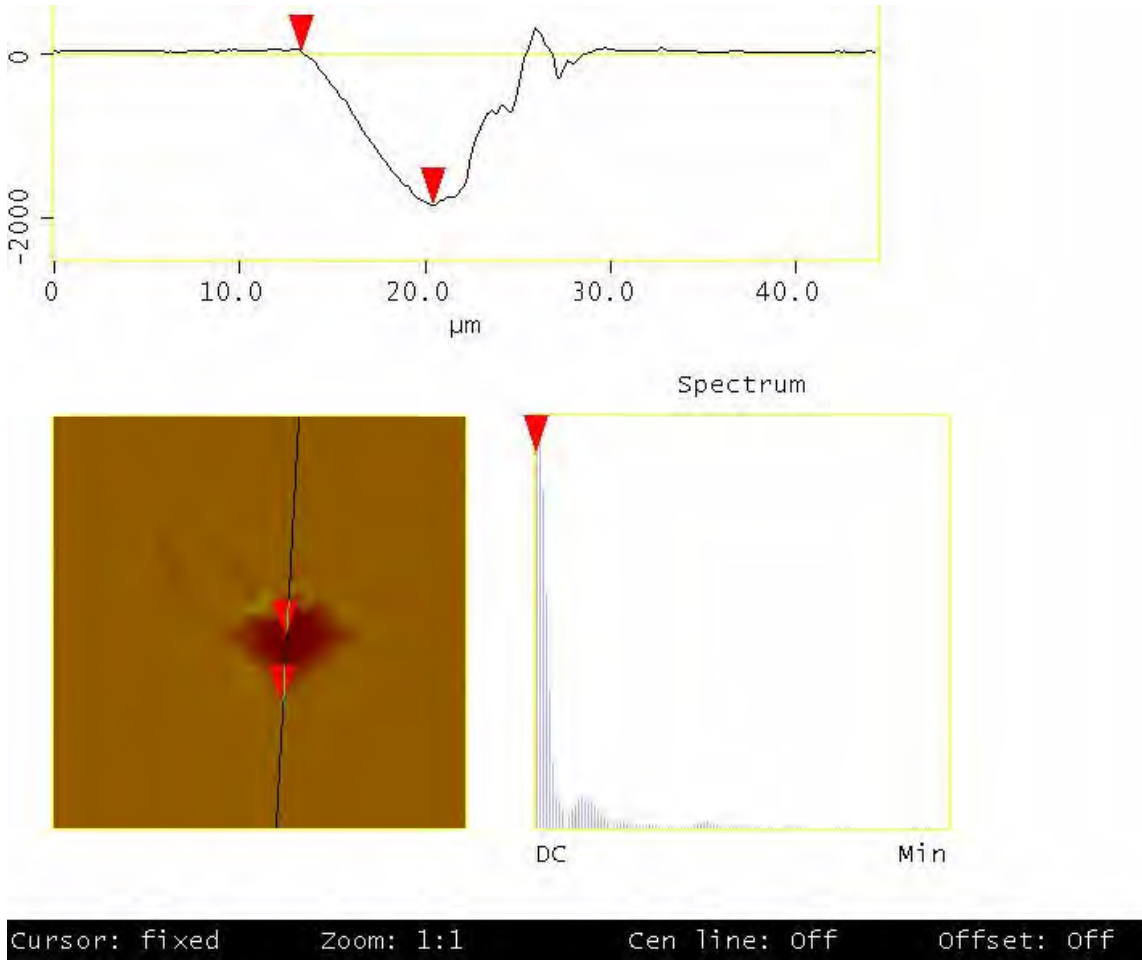


(c)

الشكل III.49: صورة مجهر المسح الإلكتروني (SEM) للعينات:
(a) الأصلية، (b) المشوهة + الليزر، (c) المهدرجة + الليزر



الشكل 50.III: صورة مجهر القوة الذرية (AFM) للنشويه بـ 5g.



الشكل III.51: صورة مجهر القوة الذرية (AFM) للتشويه بـ 15g.

2.III. المحور الثاني : الخواص الكهربائية

أجريت بعض القياسات الكهربائية بمخبر فيزياء المواد الصلبة و نمو البلورات (LPSC) C.N.R.S في Meudon بفرنسا، فيما أجري الجزء الآخر بمخبر الشرائح الرقيقة بكلية العلوم الدقيقة بجامعة قسنطينة. لدراسة اثر التشويه على الخواص الكهربائية استعملنا توزيعا سداسيا كما في الشكل 52.III.

1.2.III. قبل التشويه

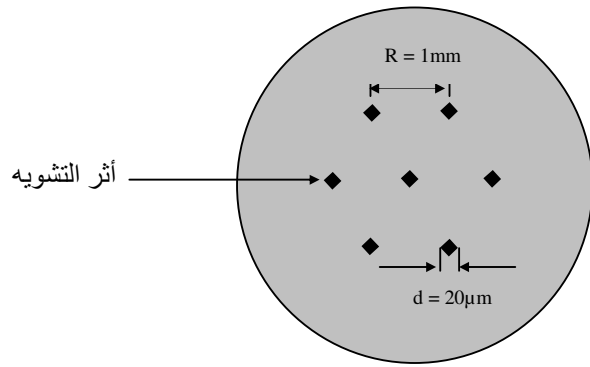
يبين الشكل 53.III تغير التيار I بدلالة الجهد المطبق V بالنسبة للعينة التي لم تخضع لأية عملية (الأصلية) في درجة حرارة الغرفة (300°K). تؤكد الميزة $I-V$ للتركيبية Au/ZnO/In تكوين تماس تقويم (Schottky) بين معدن الذهب و الأكسيد ZnO من النوع n. في تماس التقويم (ثنائي Schottky) يخضع تغير التيار بدلالة الجهد ($I-V$) بشكل عام للعلاقة (3.II). يعطى A^* بالعلاقة النظرية التالية :

$$A^* = 4\pi m^* k^2 e / h^3 \quad (1.III)$$

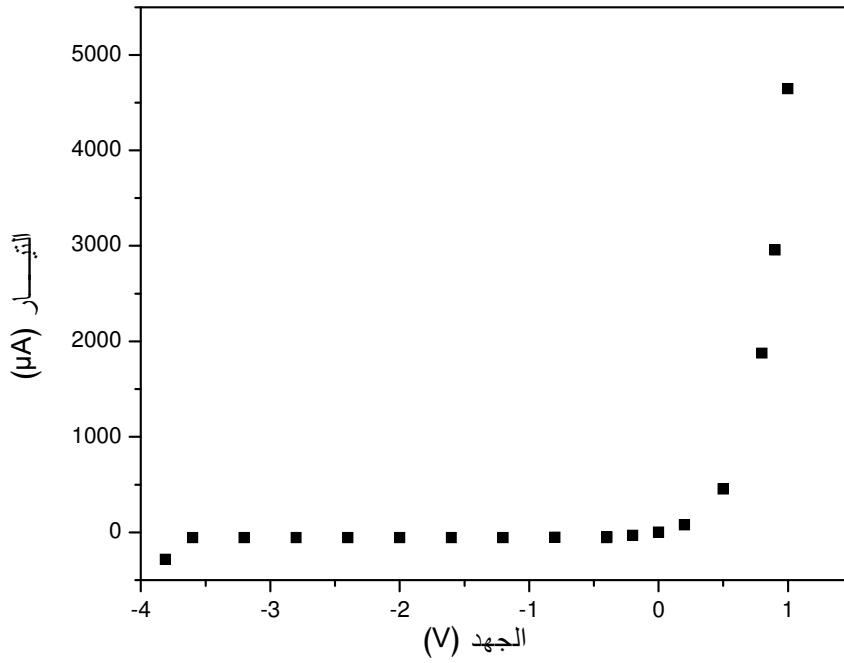
حيث m^* هي الكتلة الفعالة للإلكترون. بأخذ $m^* = 0.27m_e$ [149]، نحصل على $A^* = 32A/K^2\text{cm}^2$. انطلاقا من علاقة تيار التشبع I_0 (العلاقة (4.II)) يمكن تحديد ارتفاع حاجز Schottky حيث يعطى بالعلاقة:

$$\phi_b = -\frac{kT}{q} \ln \frac{I_0}{A^* S T^2} \quad (2.III)$$

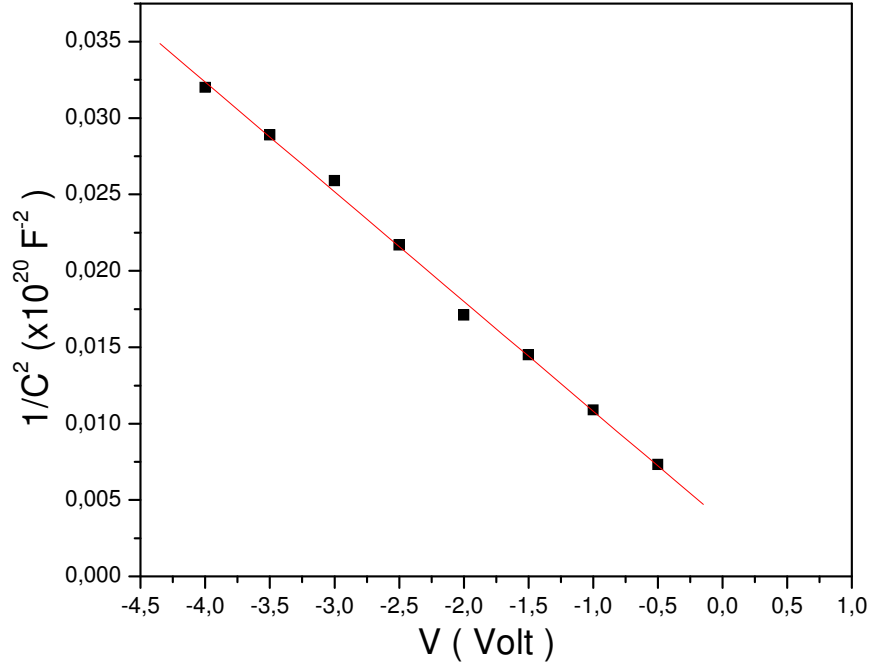
تيار التشبع يساوي حوالي $55\mu\text{A}$ من أجل استقطاب عكسي بجهد 3.5V ، مساحة التماس تساوي تقريبا 1.13 mm^2 . يقدر ارتفاع حاجز Schottky بـ 0.62eV و هي قيمة تقترب مما وجده باحثون آخرون (0.66 eV [211] ، 0.67 eV [181] ، 0.61 eV [189]) لكنها بعيدة عما وجده Ohashi و معاونوه [212] (0.50 eV) و قد أرجع هذا الأخير هذه القيمة المنخفضة لحاجز الكمون إلى ارتفاع كثافة المانحات.



الشكل III.52. توزيع التشويه المعد للقياسات الكهربائية.



الشكل III.53. الميزة I-V للعينة الأصلية.



الشكل III.54. تغير مقلوب مربع السعة بدلالة الجهد للعينة الأصلية.

تم قياس سعة تماس Schottky بدلالة الجهد عند تواتر 1MHz. يمثل الشكل 54.III تغير مقلوب مربع السعة بدلالة الجهد المطبق ($C^{-2} - V$). يمكن تقدير تركيز المانحات باستخدام العلاقة (9.II). وقد وجدنا القيمة $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$. تمديد المنحنى $C^{-2} - V$ حتى يتقاطع مع محور الجهد عند قيمة V_0 تسمح بحساب ارتفاع حاجز Schottky (ϕ_b) من العلاقة [211]:

$$V_0 = \phi_b - E_F - \frac{kT}{e} \quad (3.III)$$

حيث E_F هي عبارة عن مستوي Fermi (تحت حزمة النقل) و تعطى بالعلاقة التالية [211]:

$$E_F = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right) \quad (4.III)$$

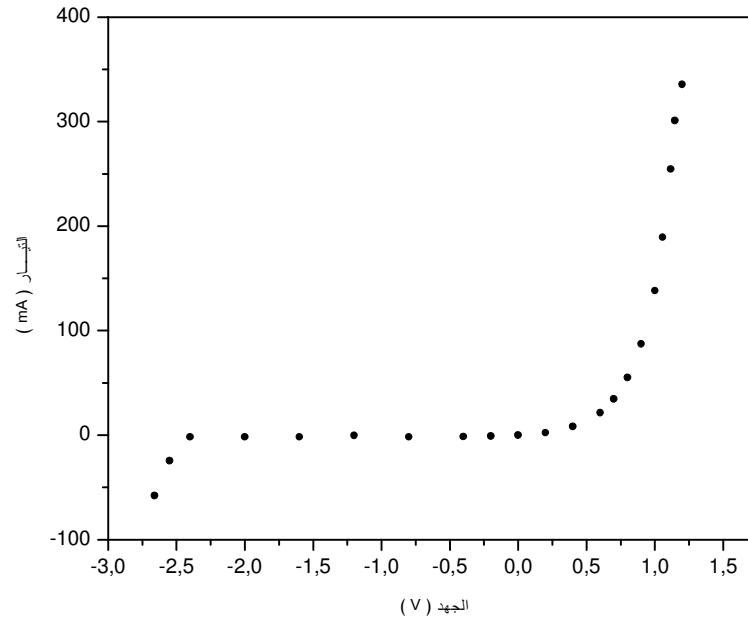
N_C عبارة عن كثافة الحالات الفعالة في حزمة النقل وتساوي بالحساب و في درجة حرارة الغرفة $3.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ في ZnO. قيمة E_F المحسوبة تساوي 0.078 eV. قيمة ϕ_b وجد أنها تساوي 0.60 eV و هي في تقارب جيد مع نتائج القياس $I - V$.

2.2.III. بعد التشويه

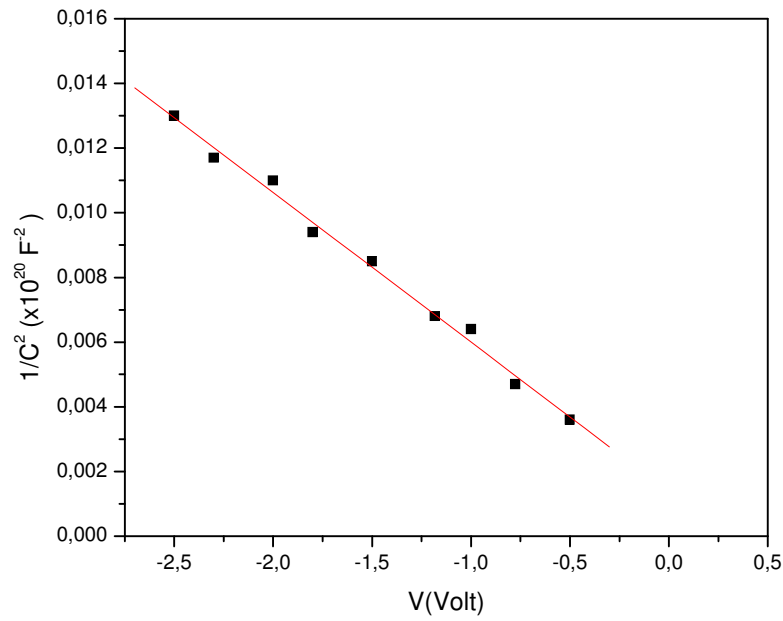
يمثل الشكل 55.III تغير التيار بدلالة الجهد المطبق ($I - V$). الملاحظ هو زيادة في تيار التشبع مقارنة بحالة عدم التشويه. الشكل 56.III يمثل تغير مقلوب مربع السعة مع الجهد ($C^{-2} - V$). نلخص النتائج المحصل عليها من تحليل المنحنيين في الجدول 3.III.

ϕ_b (eV)	N_D ($\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)	الحالة
0.62	1.6	قبل التشويه
0.40	2	بعد التشويه

الجدول 3.III. الخواص الكهربائية قبل التشويه و بعده.



الشكل III.55. الميزة I-V للعينة المشوهة.



الشكل III.56. تغير مقلوب مربع السعة بدلالة الجهد للعينة المشوهة.

III.2.3. تأثير الهدرجة

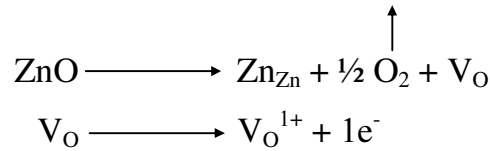
بعد الهدرجة لوحظ أن التماس أصبح أوميا (Ohmique) كما يبينه الشكل III.57.

III.4.2. تأثير التسخين السريع بالليزر

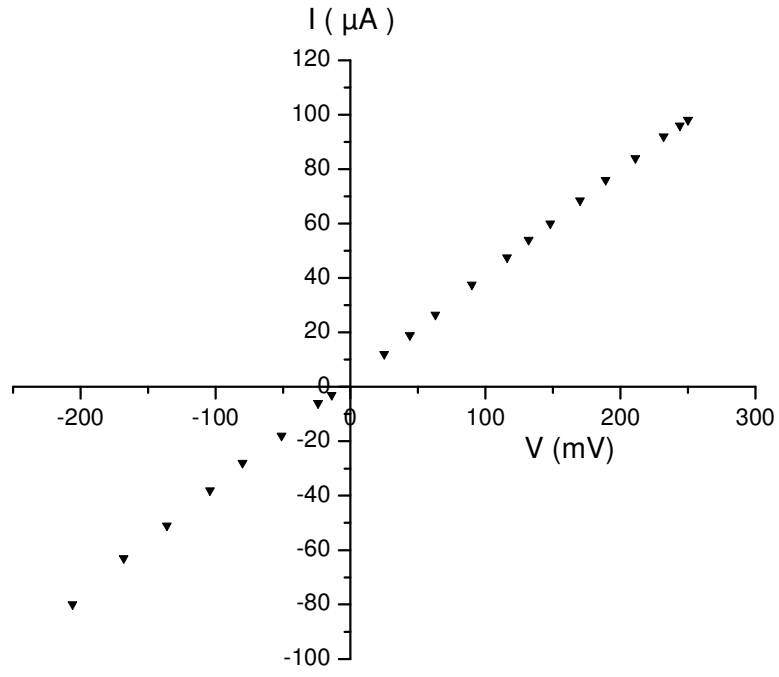
تبين الأشكال III.58 و 59 أن عملية قذف العينات بالليزر أدت إلى تغيير في طبيعة التماس بالنسبة للعينات غير المشوهة و المشوهة من تماس تقويم (Schottky) إلى تماس أومي (Ohmique)، لكنها لم تؤثر على طبيعته في العينات المهدرجة.

III.5.2. المناقشة

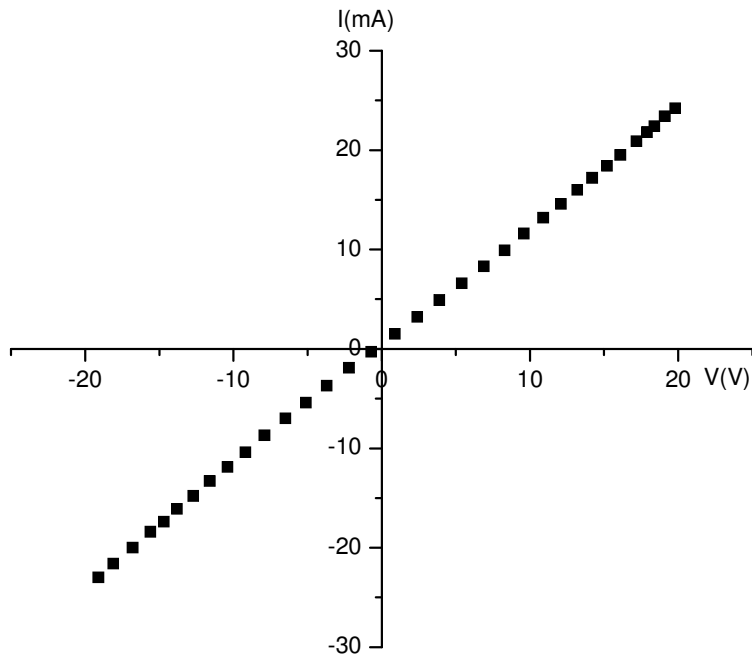
عملية التثوية أدت إلى تناقص ارتفاع حاجز Schottky و قد لوحظ سلوك مشابه في التركيبية Au/CdTe من قبل Guergouri و معاونوه [213]. عملية التثوية تؤدي إلى تكوين كثافة عالية من الانخلاعات في منطقة التشوه، تتصرف هذه الانخلاعات و خصوصا المركبة اللولبية كدائرة قصيرة في عملية نقل حاملات الشحنة و بالنتيجة تنقص في حاجز الكمون في المنطقة المشوهة. بالنسبة لزيادة تركيز حاملات الشحنة فيمكن ربطها بتكوين فراغات الأكسجين و ذرات الزنك الانغراسية، هذه العيوب و كما هو معروف تتصرف كمانحات. بالنسبة لتأثير الهيدروجين فمعروف حاليا أن الهيدروجين يتصرف كمانحة في ZnO و هو ما يرفع من تركيز حاملات الحرة (الإلكترونات). ولأن الهيدروجين ينتشر في ZnO لعمق يصل حتى 25µm [123]، فيمكننا القول أن خواص السطح فقط هي التي سوف تعاني تغيرا بسبب وجود الهيدروجين. هذه المنطقة الصغيرة من ZnO هي ذات مستوى تطعيم عالي (n^+) و منه فإن التركيبية التي تظهر بعد تبخير الذهب على الأكسيد ZnO هي في حقيقة الأمر من نوع Au/ZnO(n^+)/ZnO و هي تشكل تماسا أوميا. أما بالنسبة لأثر الليزر فيمكن ربطه بالتغيير الذي يحدثه شعاع الليزر على سطح العينة تحت الاختبار، فقد يجعل السطح أكثر إيجابية و هو ما يسهل تكوين التماس الأومي [214] وفق التفاعل التالي:



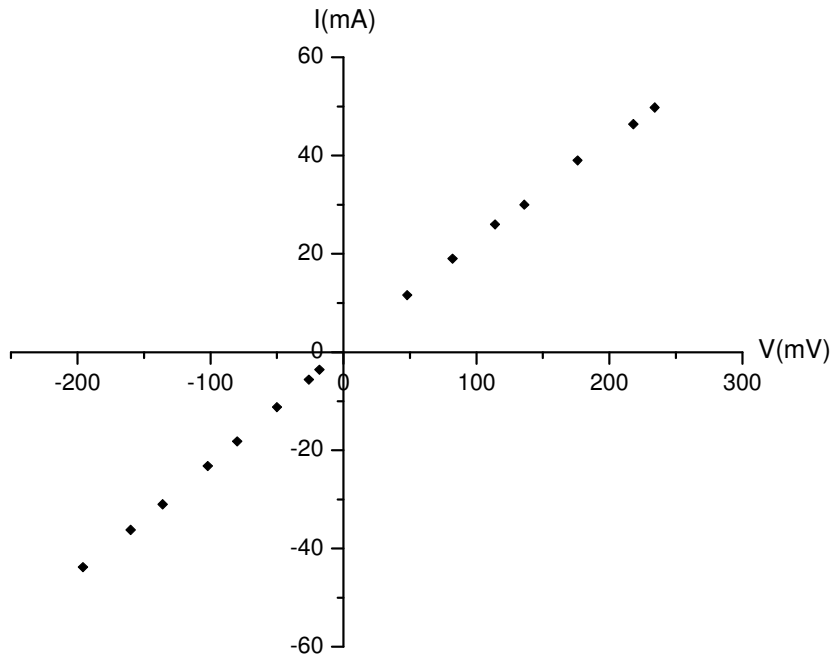
بالرغم من هذه النتيجة فإنه من الضروري القيام بدراسات أخرى لأجل الإلمام أكثر بتأثير الليزر و وضع تفسير لذلك.



الشكل III.59. الميزة تيار - جهد للعينة المشوهة + المهدرجة.



الشكل III.60. الميزة I-V للعينة الأصلية + القذف بالليزر.



الشكل III.61. الميزة تيار - جهد للعينة المشوهة + القذف بالليزر.

الاستنتاج العام

إن العمل المنجز في هذه الأطروحة يخص أحد أهم المواد المستعملة في كثير من التطبيقات التكنولوجية، و التي تحظى باهتمام كبير و متزايد لاكتشاف خواص جديدة تنقلها إلى مجالات تطبيقية ملائمة من جهة، و تطوير وتحسين خواص معروفة (الضوئية والكهربائية على وجه التحديد) لأجل تطوير أداء المركبات المرتكزة عليها من جهة ثانية. يتعلق الأمر بأكسيد الزنك ZnO الذي ظهر من خلال نتائج كثير من الأبحاث أنه يعد بالكثير و سيظل محل اهتمام كثير من فرق و مخابر البحث.

في هذا الإطار جاءت هذه الدراسة التي نعتبرها مساهمة منا في البحث في هذه الخواص و تحديدا الخواص الضوئية و الكهربائية المرتبطة بالعيوب في ZnO وحيد البلورة و أثر عملية الهدرجة عليها. باستعمال تقنيات متعددة منها: التآلق المهبطي SEM-CL، التآلق الضوئي PL و مطيافية Raman تمت دراسة تأثير العيوب (الانخلاعات) التي تم إدخالها في البلورة بعملية التشويه اللدن لـ Vickers في درجة حرارة الغرفة من خلال سلوك التآلق الموضوعي، بالإضافة إلى القياسات $I(V)$ و $C(V)$ لمعرفة تأثير العيوب (التي أدخلت إلى البلورة بهذا التشويه على هذه الخواص. سمحت لنا هذه الدراسة بالحصول على نتائج مهمة نجملها فيما يلي :

(1) يعتبر الأكسيد ZnO أقل قساوة مقارنة بنصف الناقل الآخر المنتمي لنفس العائلة والمستعمل بكثرة في التطبيقات و هو GaN.

(2) أظهرت صور تقنية التآلق المهبطي المعدة لملاحظة توزيع العيوب (الانخلاعات) بعد عملية التشويه شكلا هندسياً بهيئة وردة محددة المعالم ذات تناظر سداسي تمتد لمسافات طويلة ($\sim 50 \mu\text{m}$) كأذرع مضاعفة باتجاهات محددة بدقة حيث الزاوية بينها تساوي 60° ($\langle 11-20 \rangle$). تتصرف هذه الانخلاعات التي تكونت داخل البلورة و بلغت السطح كمراكز التحام غير مشعة و هو ما أدى إلى انطفاء التآلق محليا. يحتمل أن يكون كل ذراع مؤلفا من الانخلاعات $\alpha(g)$ و $\beta(g)$. تتألف جمل الانزلاق التي أثيرت عند تشويه المادة من تلك ذات أشعة Burgers الموازية للسطح المشوه (انخلاعات من النوع \bar{a} بشعاع Burgers: $\langle 11-20 \rangle$) و تلك ذات أشعة Burgers المائلة. عند درجات

التشويه العالية (ثقل التشويه كبير نسبيا) يلاحظ بوضوح ما يسمى بالانزلاق المتقاطع من خلال ظهور مثلي انزلاق متعاكسين، أحرف كل مثلث موازية لذراع من أذرع الوردة و هذا يعني إثارة جمل انزلاق أخرى، ليتعدّد عندئذ توزيع التشويه. تبين أطيف التآلق المهبطي تناقص شدة الانبعاث بالقرب من حد الحزمة (UV) بعد التشويه و يتزايد هذا التناقص مع زيادة درجة التشويه، لكن نسجل عدم ظهور حزم انبعاث أخرى.

(3) عملية الهدرجة لم تؤثر على الشكل العام للتشويه لكنها أدت إلى تغيير على مستوى الوضوح مع تناقص طول الأذرع وظهور خطوط سوداء في بعضها وهذا يعني ظهور انخلاعات من نوع آخر. أما فيما يتعلق بالطيف CL فقد أدت عملية الهدرجة إلى زيادة الانبعاث في المجال فوق البنفسجي (UV) مع ظهور انبعاث ضعيف في المجالين الأزرق والأخضر.

(4) بين التحليل بتقنية التآلق الضوئي (PL) وجود الانتقالات الملاحظة بشكل عام في الأكسيد ZnO (X ، D^oX ، D₂ ، AX ، D-A). تتناقص شدة الانبعاث UV بعد عملية التشويه بحوالي 60% ويزداد اتساعها. بعملية الهدرجة يعود الخط UV ليبلغ حوالي 70% من شدته قبل التشويه. ظهر من خلال هذا التحليل أيضا أن العينات تحتوي على نوعين من المانحات: الأول بمستوي طاقي $E_{D1} = 51.6 \text{ meV}$ والثاني $E_{D2} = 43.5 \text{ meV}$. بعد التشويه لا يتغير موضع المستوي الطاقي الأول فيما يعاني الثاني تغيرا محسوسا ($E_{D1} = 51 \text{ meV}$ و $E_{D2} = 41.5 \text{ meV}$). أما الهدرجة فلم تغير في المستويين الطاقيين بشكل كبير. تشتمل العينات أيضا على أخذة بمستوي طاقي يساوي 167 meV.

(5) التحليل بالمطيافية Raman بين مايلي:

(أ) ظهور القمة المميزة للطور السداسي لـ ZnO (E_2^h) و هي الأشد في سلسلة القمم التي تظهر

و التي تعزى عموما لآليات تبعثر فونوني متعدد و / أو للعيوب.

(ب) تأثير شدة القمة الأساسية E_2^h بالتشويه. فهي تتناقص بعد عملية التشويه وكلما ازداد

ثقل التشويه تزداد درجة التناقص هذه.

(ج) عملية الهدرجة لوحدها أدت إلى تغيير طفيف في القمة الأساسية E_2^h لكن سلوك هذه

الأخيرة بعد التشويه و الهدرجة لم يختلف عنه عند التشويه فقط.

(6) قذف العينة بشعاع ليزر طاقته 0.6 J/cm^2 أدى إلى تناقص كبير في شدة القمة الأساسية E_2^h و بروز

قمة واضحة عند 568 cm^{-1} و التي ترتبط بالعيوب النقطية (فراغات الأكسجين و ذرات الزنك

الانغراسية). من خلال هذه النتيجة تبرز فكرة تكون فراغات الأكسجين وهو ما تشير إليه تقنية التآلق

الضوئي حيث ظهرت قمة واسعة حول 550 nm و هي تعزى عموما لفراغات الأكسجين. كما أن

الصور المأخوذة بواسطة مجهر المسح الإلكتروني لسطح العينة المقذوفة بالليزر تدعم هذا الاتجاه.

(7) سمحت القياسات الكهربائية ($I(V)$ و $C(V)$ بالحصول على النتائج التالية:

- عملية التشويه أدت إلى تناقص حاجز كمون Schottky بمقدار 0.22 eV.

- عملية الهدرجة أدت إلى تغيير طبيعة التماس من تماس تقويم (Schottky) إلى

تماس أومي (Ohmique).

- القذف بالليزر أدى إلى تكوين تماس أومي (Ohmique).

في الأخير يمكن أن تكون النتائج المحصل عليها في هذه الدراسة ذات فائدة تطبيقية إذ تسمح بتقدير الأثر الذي يحدثه التشويه على خواص المركبات المرتكزة على ZnO و استغلاله إن أمكن أو تفاديه إن كانت الضرورة تحتم ذلك، و أيضا استعمال الهدرجة أو القذف بشعاع ليزر كطريقتين للحصول على تماس أومي (Ohmique). بالرغم من ذلك فإن هذه الدراسة تقتضي توسعا لمعرفة التأثيرات الأخرى الممكنة للهدرجة و القذف بالليزر على مختلف خواص ZnO.

المراجع

- [1] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell, C. arsch, *Solid.State.Commun* 105(1998) 399.
- [2] D. C. Look, *Materials Science and Engineering B*.80,(2001) 383.
- [3] Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong, H. W.White, *J. Cryst. Growth*216 (2000) 330.
- [4] G. Braunstein, A. Muraviev, and H. Saxena et al, *Appl. Phys. Lett.*87, 192103 (2005).
- [5] P. Sharma, et al, *Nat. Mater.*2, (2003) 673.
- [6] H. Saeki, H. Tabata, and T. Kawai, *Solid. State. Commun* 120 (2001) 439.
- [7] B. J. Jin, S. H. Bae, S. Y. Lee, S. Im, *Materials Science and Engineering B* 71, (2000) 301.
- [8] M. H. Zaldivar, P. Fernandez, J. Piqueras, *Semicond. Sci. Technol.* 13 (1998) 900.
- [9] J. E. Jafee, and A. C. Hess, *Phys. Rev. B* 48, (1993) 7903.
- [10] H. Karzel, et al, *Phys. Rev. B* 53, (1996) 11425.
- [11] E. Kisi, M. M. Elcombe, *Acta Crystallogr., sect C : Cryst. Struct. Commun.* 45,(1989) 1867.
- [12] S. Desgreniers, *Phys. Rev. B* 58, (1998) 14102.
- [13] M. Catti, Y. Noel, and B. Dovesi, *J. Phys. Chem. Solids* 64(2003) 2183.
- [14] L. Gerward, and J. Olsen, *J. Synchrotron Radiat.* 2, (1995) 233.
- [15] T. Kogure, Y. Bando, *J. Electron Microsc.* 47, (1993) 7903.
- [16] A. B. M A. Ashrafi, A. Veta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y. W. Ok, and T. Y. Seong, *Appl. Phys. Lett.*76 (2000) 550
- [17] J. C. Phillips, *Bonds and Bands In Semiconductors* (Academic Press, New York. 1973).
- [18] F. J. Himpsel, *Adv. Phys.* 32, (1983) 1.
- [19] S. Bloom, I. Ortenburger, *Phys. Status. Solidi B* 58, (1973) 561.
- [20] J. R. Chelikowsky, *Solid. State. Commun.* 22, (1977) 351.
- [21] I. Ivanov, J. Pollman, *Phys. Rev. B* 24, (1981) 7275.
- [22] D. H. Lee, J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 24, (1981) 6899.
- [23] P. Schroer, P. Kruger, and J. Pollman, *Phys. Rev. B* 47, (1993) 6971.
- [24] S. Massida, R. Resta, M. Posternak, and Baldereshi, *Phys. Rev. B* 52 (1995) R16977.
- [25] P. Schroer, P. Kruger, and J. Pollman, *Phys. Rev. B* 49, (1995)17092
- [26] D. Vogel, P. Kruger, and J. Pollman, *Phys. Rev. B* 52,(1994)R14316
- [27] M. Fernandez, P. Prete, N. Lovergine, A. M. Mancini, R. Cingolari, L. Vasanell, M. R.Perone, *Phys. Rev. B* 55, (1997) 7660.
- [28] T. Makino, et al, *App. Phys. Lett.*, Vol. 78, No.9 (2001) 1237.
- [29] A. Aven, In *II-VI Semiconducting compounds*, Edited by D.G.Thomas (Benjamin, Newyork, 1967) 1232.
- [30] G. Mandel, *Phys. Rev. A* 134, (1964) 1037.
- [31] A. Kobayashi, O. F. Sankey, and J. D. Drow, *Phys. Rev. B* 28, (1983) 949.
- [32] V. A. Karpina, et al, *Cryst. Res. Technol.* 39, No.11, (2004) 980.
- [33] J. Nause, and B. Nemeth, *semcond. Sci. Technol.* 20, (2005) S45.
- [34] K. Meada, M. Sato, I. Niikura, and T. Fukuda, *semcond. Sci.Technol.* 20, (2005) S49.
- [35] K. Iwata, et al, *Appl. Surf. Sci.*, Vol.244, No.4,(2005) 504.
- [36] A.Ohmoto, A. Tsukazak, , *semcond. Sci. Technol.* 20, (2005) S1.
- [37] S. Y. Myong, et al, *Jpn. J. Appl. Phys. part 2.* 36, L1078 (1997).

- [38] H. G. Ko, Y. F. Chen, S. K. Hong, H. Venisch, T. Yao, and D. C. Look, *Appl. Phys. Lett.* 77, (2000) 3761.
- [39] Z. F. Liu, F. K. Shan, Y. X. Li, B. C. Shin, and Y. S. Yu, *J. Cryst. Growth* 259, (2003)130.
- [40] K. Minegishi, Y. Koiwai, and K. Kikuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, (1997) L1453.
- [41] M. Joseph, H. Tabata, and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, (1999) L1205.
- [42] X. L. Guo, H. Tabata, T. Kawai, *Opt. Matter.* 19, (2002) 229.
- [43] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, and G. Cantwell, *Appl. Phys. Lett.* 81, (2002) 1830.
- [44] J. Wang, et al, *J. Cryst. Growth* 255, (2003) 293.
- [45] Z. Xiao, et al, *semcond. Sci. Technol.* 20, (2005) 796.
- [46] K. K. Kim, et al, *Appl. Phys. Lett.* 83, (2003) 63.
- [47] A. V. Singh, R. M. Mehra, A. Wakahara, A. Yoshida, *J. Appl. Phys.*, Vol. 99, No.1, (2003) 396.
- [48] X. L. Guo, H. Tabata, T. Kawai, *J. Cryst. Growth* 237-239, (2002)544.
- [49] J. Lu, Y. Zhang, Z. Ye, L. Wang, J. Huang, and B. Zhao, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 5, (2003) 491.
- [50] J. Lu, Y. Zhang, Z. Ye, L. Wang, et al, *Mater. Lett.* 57, (2003) 3311.
- [51] C. C. Lin, S.Y. Chen, S. Y. Cheng, and Y. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 84, (2004) 5040.
- [52] D. G. Thomas, J. J. Hopfield, and W. M. Augustyniak, *Phys. Rev.* 140, (1965) A202.
- [53] M. A. Reshchikov, J. C. Yi, and B. W. Wessels, *Phys. Rev. B* 59, (1999) 13176.
- [54] A. Urbieto, P. Fernandez. J. Piequeras, , C. Hardalov, and T. Sekiguchi, *J. Phys. D :Appl. Phys.* 34, (2001) 2945.
- [55] A. Yoshikawa, and S. Adashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, (1997) 6237.
- [56] D. C. Reynolds, D. C. Look, and B. Jogai, *solid. State Commun*, vol. 99, No.12, (1996) 873.
- [57] X. L. Guo, J. H. Choi, H. Tabata, and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, (2001) L177.
- [58] R. Kuhnert, R. Helbig, *J. Lumi.* 26, (1981) 203.
- [59] T. Matsumoto, H. Kato, K. Miyamoto, M. Sano, and T. Yao, *Appl. Phys. Lett.* 78, (2001) 2285.
- [60] D. W. Palmer, *WWW. Semiconductors. Co. UK*, (2002) .06.
- [61] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Avancu, *Phys. Status. Solidi.* 15, (1966) 627.
- [62] M. F. Ogawa, Y. Natsume, et al, *J. Matter. Sci. Lett.* 9, (1990) 1354.
- [63] A. Mang, K. Reimann, and S. Rubenacke, *Solid. State. Commun.* 94, (1995) 251.
- [64] F. Decremps, J. Zhang, B. Li, and S. Lieberman, *Phys. Rev. B* 63, (2001) 224105.
- [65] F. Decremps, J. Pellicer-Poress, A. Marcosaitta, J. C. Chervin, and A. Polian, *Phys. Rev. B* 65, (2002) 092101.
- [66] J. S. Ahearn, J. J. Mills, A. R. C. Westwood, *J. Appl. Phys.* 49, (1977) 96.
- [67] V. R. Regel, et al, *Cryst. Res. Technol.* 17, (1982) 1579.
- [68] M. J. Mayo, R. W. Siegel, Y. X. Liao, W. D. Nix, *J. Mater. Res.* 7, (1982) 937.
- [69] S. O. Kucheyev, J. E. Bradby, J. S. Williams, and C. Jagadish, *Appl. Phys. Lett.* 80, No.6, (2002) 956.
- [70] J. E. Bradby, S. O. Kucheyev, J. S. Williams, and C. Jagadish, et al *Appl. Phys. Lett.* 80, No. 24, (2002) 4537.
- [71] J. M. Klopstein, D. A. Lucca, *Appl. Phys. Lett.* 87, (2005) 131906.
- [72] V. A. Colman, J. E. Bradby, and C. Jagadish, P. Munroe, Y. W. Heo, S. J. Pearton, D. P. Norton, et al, *Appl. Phys. Lett.* 86, (2005) 203105.
- [73] R. R. Reeber, *J. Appl. Phys.* 41, (1970) 5063.

- [74] H. Ibach, *Phys. Status. Solidi*. 33, (1969) 257.
- [75] L. Liu, J. H. Edgar, *Mat. Sci. Eng. R*, 37 (2002) 61.
- [76] C. M. Behandari, and D. M. Rowe, *Thermal conduction In Semiconductors* (Wiley, Newyork. 1988).
- [77] C. Kittel, *Introduction to solid State*, 6th ed (Wiley, Newyork. 1986).
- [78] D. I. Florescu, L. G. Mourokh, F. H. Pollak, D. C. Look, G. Cantwell, and X. Li, *J. Appl. Phys.* 91, (2002) 890.
- [79] U.Ozgur, Y. I. Alivov, L. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, et al, *J. Appl. Phys.* 98, (2005) 041301.
- [80] C. Boemarr, T. Manteiro, M. J. Soares, J. G. Guilherme, E. Alves, *Physica B* 308-310, (2001) 985.
- [81] C. J. Youn, T. S. Jeong, M. S. Han, J. H. Kim, *J. Cryst. Growth* 261, (2004) 526.
- [82] K. M. Lakin, J. S. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 38 (3), (1981) 125.
- [83] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Gilbert, and D. Ferrand, *Science* 287, (2000) 1019.
- [84] K. Sato, and H. Katayana – Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 239*, (2000) L555.
- [85] M. Bouloudenine, N. Viart, S. Colis, A. Dinia, *Chemical. Phys. Lett.* 397,(2004) 73.
- [86] S. Ramashandran, A.Tiwari, and J. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 5255.
- [87] K. Zanio, *Semiconductors and Semimetals*, Vol.13 (1978) (Ed. R. W. Willardson, Academic Press, Newyork).
- [88] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C. G. Wan de Wall, *Phys. Rev. B* 61, No.22, (2000) 15019.
- [89] S. B. Zhang, S. H. Wei, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 63, (2001) 075205.
- [90] F. Oba, et al, *J. Appl. Phys.* Vol. 90, No. 2, (2001) 824.
- [91] F. Tumisto, V. Ranki, K. Saarinen, D. C. Look, *Physical. Rev.Lett.* Vol. 91, No. 20, (2003) 205501.
- [92] C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* 85, (2000) 1012.
- [93] C. G. Van de Walle, *Physica B* 308-310 (2001) 899.
- [94] D. M. Hofman, et al, *Phys. Rev. Lett.* 88, No. 4 (2002) 565.
- [95] D. C. Look, R. L. Jones, J. R. Sizelove, N. Y. Garce, N. C. Giles and L. E. Halliburton, *Phys. Status. Solidi (a)* 195, (2003) 171.
- [96] Y. M. Strzhemechny, J. Nemergut, P. E. Smith, J. Bao, D. C. Look, and L. J. Brillson, *J. Appl. Phys.* 94, (2003) 4256.
- [97] C. H. Sevgar, and S. M. Mayers, *J. Appl. Phys.* 94, (2003) 2888.
- [98] S. J. Baik et al, *Appl. Phys. Lett.* 70, (1997) 3516.
- [99] H. Shibata, et al, *Phys. Stat. Sol (C)* (in Press).
- [100] N. Y. Gares, L. Wang, L. Bai, N. C. Giles, L. E. Halliburton, and G. Cantwell, *Appl. Phys. Lett.* 81, No.4, (2002) 622.
- [101] J. P. Hirth, J. Lothe, *Theory of dislocations*, 2nd Ed Wiley, Newyork (1982).
- [102] D. B. Holt, *J. Chem. Phys.* Vol. 23, (1962) 1353.
- [103] M. S. Dussbery, B. Joos, *Phil. Mag. Lett.* 74, (1995) 253.
- [104] Y. A. Osipyan, and I. S. Smirnova, *Phys. Stat. Sol.* 30, (1968) 19.
- [105] D. B. Holt, *Scan. Microscop.* 10(4), (1996) 1047.
- [106] W. Schroter, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 43, (1979) 114.
- [107] W. Hergel, P. Reck, L. Paseman, J. Schreiber, *Phys. Stat. Sol (a)* 101, (1987) 611.
- [108] T. Sekiguchi, et al, *Mater. Sci. Forum.* Vols. 258-263, (1997)1371.
- [109] D. C. Look, J. W. Hemskey, J. R. Sizelove, *Phys. Rev. Lett.* 82, (1999) 2552.
- [110] J. M. Ntep, et al, *J. Cryst. Growth* 207 (1999) 30.
- [111] S. Hassani et al, *Phys. Stat. Sol. (b)* 229, No.2 (2002) 835.

- [112] J. Nause, III-Vs Review 12, (1999) 28.
- [113] E. Ohshima, et al, J. Cryst.Growth 260 (2004) 166.
- [114] T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido, N. Sakagami, J. Cryst. Growth 214-215 (2000) 72.
- [115] M. Brude, J. Cryst. Growth 101 (1990) 226.
- [116] W. E. Spear, and P. G. Lecombe, Solid. State. Commun. 17, (1975) 1193.
- [117] C. H. Seager, and D. S. Guilley, Appl. Phys. Lett. 34, (1979) 337.
- [118] J. I. Pankove, M. A. Lambert, M. I. Tong, Appl. Phys. Lett. 32,(1978) 439.
- [119] S. J. Pearton, and A. G. Tavendal, Phys. Rev. B 26, (1982) 7105.
- [120] S. J. Pearton, Appl. Phys. Lett. 40,(1982) 253.
- [121] N. Brihi , thèse d'état , université de constantine, (2000).
- [122] K. Ip, M. E. Overberg, Y. W. Heo, et al, Appl. Phys. Lett. 82, (2003) 385.
- [123] K. Ip, M. E. Overberg, et al, Solid. State. Electronics. 47, (2003) 2255.
- [124] B. Theys, V. Sallet, F. Jomard, A. Lusson, J. F. Rommeluere, Z. Teukan, J. Appl. Phys. 91, (2002) 3922.
- [125] J. I. Pankove, N. M. Johnson (Eds), Hydrogen In semiconductors and Semimetals, Vol. 34, Academic Press, Boston (1991).
- [126] E. Mollwo, Z. Phys, 138 (1954) 478.
- [127] D. G. Thomas, J. J. Lander, J. Chem Phys. 25,(1956) 1136.
- [128] J. J. Lander, J. Phys. Chem. Solids 3, (1957) 87.
- [129] S. J. Baik, et al, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 3516.
- [130] S. Kohiki et al, Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 2876.
- [131] Y. M. Strzhemechny, et al, J. Appl. Phys. 94, (2003) 4256.
- [132] T. Sekiguchi, N. Ohashi, and Y. Terada, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.36, (1997) L289.
- [133] B. Meyer, D. Marx, J. Phys. : Condensed Matter. 15, (2003) L89.
- [134] Y. Natsume, H. Sakata, J. Mater. Sci. : Materials In Electronics. 12 (2001) 87.
- [135] M. Lusordo, and M. M. Giangregorio, Appl. Phys. Lett. 86, (2005) 091901.
- [136] Y. Segawa, A. Ohtomo, M. Kawazaki, Z. K. Tang, P. Yu, and J. K. L. Wong, Phys. Status. Solidi B 202, (1997) 669.
- [137] V. Kirilyuk, A. R. A. Zauner, P. C. M. Christianen, J. L. Weyher, P. R. Hageman, and P. K. Larsen, Appl. Phys. Lett. 76, (2000) 2355.
- [138] R. Dimitrov, M. Murphy, J. Smart, W. Schaff, J. R. Shealy, L. F. Eastman, O. Ambacher, and M. Stutzmn, J. Appl. Phys. 87, (2000) 3375
- [139] C. J. Sun, P. Kung, A. Saxler, H. Ohsato, E. Bigan, M. Rezeghi, and D. K. Gaskill, J. Appl. Phys. 76, (1994) 236.
- [140] L. K. Li, M. J. Jurkovic, W. I. Wong, J. M. Van Hove, and P. P. Chow, Appl. Phys. Lett. 76, (2000) 1740.
- [141] A. Kobayashi, O. F. Sankey, and J. D. Dow, Phys. Rev. B 28, (1983) 946.
- [142] A. Y. Nurmikko, R. L. Gunshor, Solid. State. Commun. 92, (1994) 113.
- [143] G. Carlotti, G. Sacino, Appl. Phys. Lett. 51, 23 (1987)1889.
- [144] J. Koike, K. Shimal, and H. Ieki, Jpn. J. Appl. Phys. 325 B (1993)2337.
- [145] I. Yusuhira, J. Cryst. Growth. 166, 314 (1992) 357.
- [146] V. Srikant, S. Valter, and R. David, J. Amer, Ceram. Soc. 78, 7(1995) 1931.
- [147] Y. Liu, et al, J. Electronic Materials, Vol. 29, No.1, (2000) 69.
- [148] S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Huo, et al, J. Cryst. Growth. 225 (2001) 110.
- [149] T. H. Moon, M. C. Jeong, W.Lee, J. M. Myoung, Appl. Surf. Sci. 240, (2005) 280.
- [150] K. Kobayashi, et al, J. Mater. Sci. Lett. 155,(1996) 457.
- [151] C. Solbrig, E. Mollwo, solid. State. Commun. 5(1967) 625.

- [152] K. Vanheusden et al, J. Appl. Phys.79, (1996) 7983.
- [153] S. A. Studenkin, et al, J. Appl. Phys.84 (4), (1998) 2287.
- [154] K. Gurgouri, thèse de doctorat, Universite Paris 6 (1987).
- [155] W. Hergert, L. Paseman, Phys. State.stat. Sol. (a) 85 (1984) 641.
- [156] S. Vasnyov, PhD Thesis, Martin – Luther Universitat,(2004) Germany.
- [157] A. Many, K. Reimann, S.T. Rubenacke, Solid. State. Commun. 94, (1995) 251.
- [158] A. Teke, U. Ozgur, et al, Phys. Rev. B 70, (2004) 195207.
- [159] D. C. Reynolds, D. C. Look, et al, Phys. Rev. B 60,(1999) 2340.
- [160] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, and T. C. Collins, Appl. Phys. Lett. 79, (2001) 3794.
- [161] D. W. Hamby, D. A. Lucca, M. J. Klopftin, and G. Cantwell, J. Appl. Phys. 93, (2003) 3214.
- [162] J. F. Muth, L. M. Kolbas, A. K. Sharma, S. Oktyabarsky, and J. Narayan, , J. Appl. Phys. 85, (1999) 7884.
- [163] S. F. ChiChibu, T. Sota, G. Cantwell, D. B. Eason, and C. W. Litton, J. Appl. Phys. 93, (2003) 756.
- [164] Y. S. Park, C. W. Litton, T. C. Collins, and D. C. Reynolds, Phys. Rev. 143, (1965) 512.
- [165] D. G. Thomas, J. Phys. Chem. Solids 15, (1960) 86.
- [166] W. Y. Liang, ad A. D. Yoffe, Phys. Rev. Lett. 20, (1968) 59.
- [167] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, and C. W. Litton, T. C. Collins, W. C. Harsch, G. Cantwell, Phys. Rev. B 57, (1998) 12151.
- [168] H. Alves, D. Pfesterer, A. Zeuner, T. Reiman, J. Christen, D. M. Hofman, and B. K. Meyer, Opt. Mater. 23,(2003) 33.
- [169] K. Thonke, Th. Gruber, N. Teofilov, R. Schonfelder, A. Waag, R. Sauer, Physica B 308-310, (2001) 945.
- [170] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, R. L. Jones, C. W. Litton,W. C. Harsch, G. Cantwell, Journal of luminescence 82 (1999)173.
- [172] T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell, Phys. Rev.142,(1966) 570.
- [173] S. K. Sharma, and G. J. Exarhos, solid. State. Phenom. 55(1997) 32
- [174] Z. Zhaochun, H. Baibiao, Y. Yongqin, and C. Deliang, Mater. Sci. Eng. B 86,(2001)109.
- [175] J. N. Zeng, J. K. Low, Z. M. Ren, T. Liew, Y. F. Lu, Appl. Surf. Sci. 197, (2002) 362.
- [176] H. K. Kim, S. H. Han, T. Y. Seong, and W. K. Choi, Appl. Phys. Lett. 77,(2000) 1647.
- [177] H. K. Kim, S. H. Han, T. Y. Seong, and W. K. Choi, J. Electrochem. Soc. 148, (2000) G 114.
- [178] A. A. Iliadis, R. D. Vispute, T. Venkatesan, K. A. Jones, Thin Solid Films, 420- 421,(2002) 478.
- [179] H. Sheng, N. W. Emanetoglu, S. Muthokumar, S. Feng, and Y. Lu, J. Electron. Mater. 31, (2002) 811.
- [180] T. Akane, K. Segika, and Midorikawa, J. Vac. Sci. Technol. B 18,(2000) 1406.
- [181] B. J. Coppa, R. F. Davis, and R. Nemanich, Appl. Phys. Lett. 82 (3), (2003)400.
- [182] H. K. Kim, K. K. Kim, S. J. Park, T. Y. Seong, and Y. S. Yoon, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, 41,(2002) L546.
- [183] F. D. Auret, S. A. Goodman, M. Hayes, M. J. Legodi, H. A. Van Laarhoven, and D. C. Look, Appl. Phys. Lett. 79, (2001) 3074.

- [184] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, Berlin, Newyork, (1981).
- [185] G. S. Marlow, M. B. Das, *Solid. State Electroni.* 25, (1982) 91.
- [186] L. JO Brillson, *Surf. Sci. Reports* 2, (1982) 295.
- [187] H. Sheng, S. Muthokumar, N. W. Emanetoglu, , and Y. Lu, *Appl. Phys. Lett.* 80, (2002) 2132.
- [188] S. V. Slobodchikov, Kh. M. Salikhov, E. V. Russu, and G. Malini, *Semiconductors* 35, (2001) 464.
- [189] K. Ip, et al, *Appl. Phys. Lett.* 84, (2004) 2835.
- [190] J. C. Simpson, and J. F. Cordona, *J. Appl. Phys.* 63,(1988) 1781.
- [191] J. T Czernuszka, N. Pratt, *Phill. Mag. Lett.* 61(3), (1990) 83.
- [192] M. H. Zaldivar, P. Fernandez, J. Piqueras, *Semicond. Sci. Technol.* 13 (1998) 900.
- [193] S. O. Kucheyev, J. E. Breadby, J. S. Williams, C. Jagadish, *Appl. Phys. Lett.* 77 (21),(2000) 3373.
- [194] H. Lei, H. S.Leipner, J. Schreiber.T. Wosinski, I. Grezegory, *J. Appl. Phys.* 92(11), (2002) 6666.
- [195] J. E. Bradby, S. O. Kucheyev, J. S. Williams, Wong-Leung, *Appl. Phys. Lett.* 80 (3), (2002) 383.
- [196] A. Rivière, R. Sieber, J. P. Rivière, *Microsc. Microanal. Microstruct.* 2 (1991) 257.
- [197] H. S. Leipner, J. Schreiber, H. Uniewski, S. Hildbrandt, *Scanning. Microscopy* 12(1), (1998) 149.
- [198] J. Schreiber, L. Homng, H. Uniewski, S. Hildbrandt, *Phys. Stat. Sol. (a)* 171, (1999) 89.
- [199] L. N. Demyanets, N. L. Sizova, and L. E. Li, *Crystallography Reports*, Vol. 50, No.4,(2005) 646.
- [200] M. Albrecht, H. Strunk, J. L. Weyher, I. Grzegory, S. Porowski, T. Wosinski, *J. Appl. Phys.* 92, (2000)2000.
- [201] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. Caruso, et al , *Journal of Luminescence* 75 (1997) 11.
- [202] I. Yoninaga, S. Itoh, H. Makino, T. Goto, T. Yao, *Physica B*, 376-377 (2006) 455.
- [203] B. K. Meyer et al, *Phys. Stat. Sol. (a)*, No.2, (2004) 231.
- [204] Morhain et al, *Phys. Stat. Sol (b)*.229 (2), (2002) 881.
- [205] M. Tsuboi, and A. Wada, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 2615.
- [206] K. A. Alim, A. Vladimir, A. Fonoberov, S. Manu, A. A. Balundin, *J. Appl. Phys.* 97, (2005)124313.
- [207] J. N. Zeng, J. K. Low, Z. M. Ren, T. Liew,Y. F. Lu, *Appl. Surf. Sci.* 197, (2002) 362.
- [208] M. Schubert, T. E. Tiwald, C. M. Herzinger, *Phys. Rev. B* 61, (2000) 8178.
- [209] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum et al, , *J. Appl. Phys.* 93, (2003) 126.
- [210] Y. W. Chen, Y. C. Liu, S. X. Lu, C. S. Xu, and C. L. Shao, et al, *The Journal of Chemical Physics* 123,(2005)134701.
- [211] R. C. Neville, and C. A. Mead, *J. Appl. Phys.* 41, (1970) 3795.
- [212] N. Ohashi, J. Tanaka, T. Ohgaki, H. Haneda, M. Ozawa, and T. Tsurumi, *J. Mater, Res.*17, (2002) 1529.
- [213] K. Guergouri, N. Brihi, R. Triboulet, *J. Cryst. Growth* 209, (2000) 709.
- [214] N. Sakagami, et al, *J. Cryst. Growth* 229 (2001) 98.

Abstract

The work realised in this thesis concern the study of optical and electrical properties related to defects in zinc oxide (ZnO) single crystal. The study was realised by means of Vickers micro-hardness which is an excellent method for introducing defects (dislocations) in the material, Cathodoluminescence (CL), Photoluminescence (PL), Raman spectroscopy as optical investigated means, I(V) and C(V) measurements as electrical characterisation. The most important results obtained from this study are:

- ZnO is relatively soft material compared with GaN.
- CL images of indentations showed a very well defined rosette structure with hexagonal symmetry, which extend away from the indenter contact diameter as double arms in direction at 60° intervals ($\langle 11-20 \rangle$)
- At relatively high load cross-slip is clearly observed and more slip systems are activated, which lead to more complicated configuration of deformation.
- CL spectra recorded at room temperature showed a decrease of the near band edge luminescence intensity and the absence of any additional emission band after indentation.
- After hydrogenation the arms of the indentation rosette are decreased, whereas the near band edge luminescence intensity was increased.
- The intensity of the vibration mode characterizing the hexagonal wurtzite structure (E^h_2) in the Raman spectra decreased with increasing deformation load.
- The rapid annealing by laser beam strongly affected the surface subjected to laser bombardment. E^h_2 in the Raman spectra is decreased and the peak at about 568 cm^{-1} which is related to defects was increased.
- The UV intensity in the PL spectra at room temperature decreased after laser bombardment, but it's increased in the hydrogenated samples.
- Diminution of the Schottky barrier height for Au/ZnO structure after deformation by about 0.22 eV. Whereas the hydrogenated samples showed an Ohmic character.
- Laser annealing of the as-received and deformed samples changed the nature of the Au/ZnO contact from Schottky to Ohmic contact.

Keywords: n-ZnO; Defects; Cathodoluminescence; Photoluminescence; Raman scattering; Hydrogenation; Plastic deformation; RLA; Au / ZnO; II-VI semiconductors.

Résumé

Le travail entrepris dans cette thèse concerne l'étude des propriétés optiques et électriques liées aux défauts dans l'oxyde de zinc (ZnO) monocristallin. Les défauts (dislocations) sont introduits dans le matériau avec micro dureté Vickers. Les différentes techniques d'investigation utilisées dans cette étude sont : les mesures I(V) et C(V) comme moyens de caractérisation électriques, et la Photoluminescence (PL), Cathodoluminescence (CL), et la spectroscopie Raman comme moyens de caractérisation optique. Cette étude a permis d'atteindre les résultats les plus importants suivants :

- ZnO est relativement doux par rapport au GaN.
- Les images réalisées par Cathodoluminescence montrent une figure appelée rosette avec une symétrie hexagonale, ou on voit des bras doubles qui s'étendent loin de la zone centrale de l'indentation dans des directions faisant un angle de 60° entre eux ($\langle 11\bar{2}0 \rangle$)
- Avec des poids relativement grands, on observe clairement des glissements déviés (plusieurs systèmes de glissement ont été activés), ce qui conduit à des configurations de déformation plus compliquées
- Les spectres de Cathodoluminescence enregistrés à température ambiante ont montré la diminution de l'intensité de luminescence UV et l'absence de bandes d'émission supplémentaire après indentation
- Après hydrogénation, la longueur des bras de la rosette d'indentation a diminué cependant l'intensité de luminescence UV a augmenté.
- L'intensité du mode de vibration dans les spectres Raman caractérisant la structure hexagonale wurtzite (E_2^h) diminue avec l'augmentation du poids appliqué.
- Le recuit rapide par laser conduit à la diminution du pic E_2^h et l'augmentation d'un pic à 568 cm^{-1} , attribué au défaut, ainsi nous observons un changement de morphologie de la surface bombardée.
- L'intensité UV mesurée par photoluminescence à température ambiante diminue après recuit laser, et augmente pour les échantillons hydrogénés.
- Diminution de 0.22 eV de la hauteur de la barrière de Schottky (Au/ZnO), pour les échantillons déformés, cependant le contact Schottky devient ohmique après hydrogénation.
- Le recuit laser, des échantillons déformés et non déformés, change complètement la nature du contact Schottky qui est devenu ohmique.

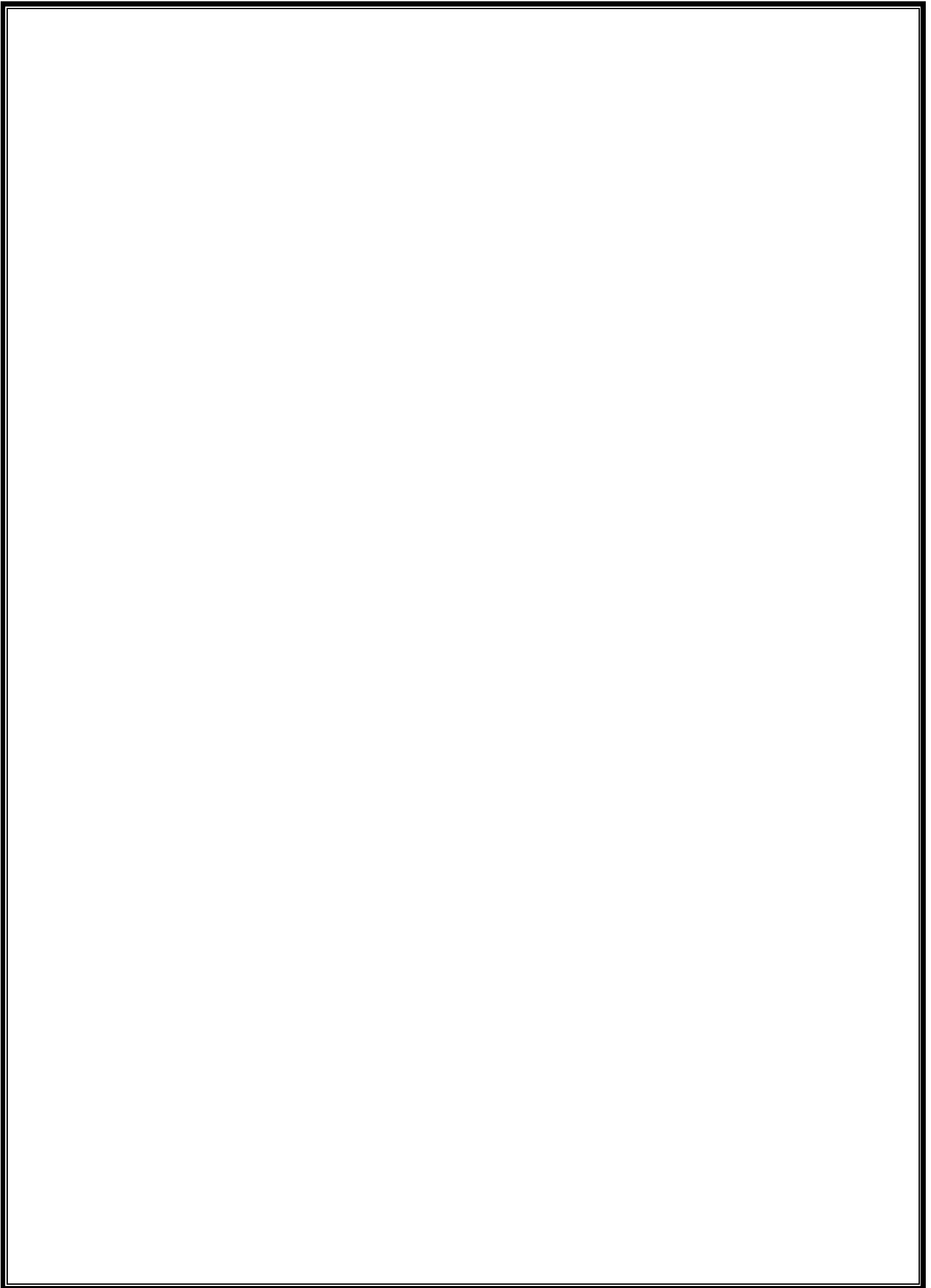
Mots Clés: n-ZnO; Défauts; Cathodoluminescence; Photoluminescence; Diffusion Raman Hydrogénation; Déformation plastique ; RRL; Au/ZnO; semi-conducteurs II-VI.

الفصل الأول

الدراسة النظرية

الفصل الثاني

الطرق التجريبية و تقنيات القياس



الفصل الثالث

النتائج و المناقشة

الاستنتاج العام

ملخص

تخص الدراسة المنجزة في هذه الأطروحة أكسيد الزنك (ZnO) في إحدى أهم الخواص التي تتطلبها التكنولوجيا المتقدمة حالياً خصوصاً في مجالي الإلكترونيات الدقيقة و الإلكترونك الضوئي ألا وهي: الخواص الضوئية و الكهربائية. تتأثر هذه الأخيرة بشكل كبير بالعيوب، فقد أثبتت كثير من الدراسات و في كثير من أنصاف النواقل أن وجود العيوب في المادة يغير و بشكل جذري أحيانا في خواصها سواء في الاتجاه المرغوب أو عكسه. لهذا اتجهت هذه الدراسة إلى البحث في تأثير العيوب (الانخلاعات) على الخواص الضوئية و الكهربائية لأكسيد الزنك وحيد البلورة. الأداة التي استعملت في تكوين (إدخال) العيوب في المادة هي التشويه اللدن Vickers، و هي وسيلة جيدة لإحداث تشويه موضعي و إدخال كثافة عالية من العيوب (الانخلاعات) إلى البلورة.

تقصي تأثير العيوب على الخواص الضوئية و الكهربائية للأكسيد محل الدراسة تم باستعمال تقنيات أساسية: التآلق المهبطي (CL)، التآلق الضوئي (PL)، مطيافية Raman كوسائل تحليل ضوئية و القياسات $I(V)$ و $C(V)$ كوسائل تحليل كهربائية. توصلنا في هذه الدراسة إلى نتائج مهمة نوجز أهمها فيما يلي:

◀ هندسة التشويه محددة بدقة و بشكل وردة (منطقة مركزية معتمة شديدة الاضطراب + أذرع مضاعفة تمتد باتجاهات معينة $\langle 11-20 \rangle$).

◀ زيادة ثقل التشويه أدت إلى زيادة مساحة المنطقة المضطربة و طول الأذرع و بشكل أساسي إثارة جمل انزلاق أخرى و تعقيد توزيع التشويه.

◀ تناقص شدة الانبعاث فوق البنفسجي بعد التشويه مع عدم ظهور أي انبعاث جديد.

◀ تناقص شدة نمط الاهتزاز المميز للبنية السداسية E_2^h في طيف Raman بزيادة ثقل التشويه.

◀ عملية الهدرجة بعد التشويه أدت إلى زيادة الانبعاث فوق البنفسجي مع انبعاث ضعيف في المجالين الأزرق و الأخضر من الطيف.

◀ قذف العينة المشوهة بالليزر أدى إلى تغير طفيف في لونها (من شفاف إلى برتقالي) و تناقص شدة الإرسال فوق البنفسجي (UV). في حين ازدادت الشدة UV في حالة العينات المهدرجة.

◀ انخفاض حاجز الكمون في التركيبة Au/ZnO بعد عملية التشويه بحوالي 0.22 eV . في حين أن العينات المهدرجة أظهرت خاصية أومية.

◀ أظهرت التماسات المنجزة على العينات المهدرجة أنها ذات طبيعة أومية و هو ما يؤكد تصرف الهيدروجين كمانحة في الأكسيد ZnO. كما أن قذف العينات الأصلية و المشوهة بحزمة ليزرية غيرت طبيعة التماس Au/ZnO من تماس تقويم إلى تماس أومي.

كلمات مفتاحية: n-ZnO، العيوب، التآلق المهبطي، التآلق الضوئي، نشئت Raman، الهدرجة، التشويه اللدن، التسخين السريع بالليزر، التماس Au/ZnO، أنصاف النواقل II-VI.

المراجع

- [1] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell, C. arsch, *Solid.State.Commun* 105(1998) 399.
- [2] D. C. Look, *Materials Science and Engineering B*,80,(2001) 383.
- [3] Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong, H. W.White, *J. Cryst. Growth* 216(2000) 330.
- [4] G. Braunstein, A. Muraviev, and H. Saxena et al, *Appl. Phys. Lett.*87, 192103 (2005).
- [5] P. Sharma, et al, *Nat. Mater.*2, (2003) 673.
- [6] H. Saeki, H. Tabata, and T. Kawai, *Solid. State. Commun* 120 (2001) 439.
- [7] B. J. Jin, S. H. Bae, S. Y. Lee, S. Im, *Mat. Sci. and Engineering B* 71, (2000) 301.
- [8] M. H. Zaldivar, P. Fernandez, J. Piqueras, *Semicond. Sci. Technol.* 13 (1998) 900.
- [9] J. E. Jafee, and A. C. Hess, *Phys. Rev. B* 48, (1993) 7903.
- [10] H. Karzel, et al, *Phys. Rev. B* 53, (1996) 11425.
- [11] E. Kisi, M. M. Elcombe, *Acta Crystallogr., sect C : Cryst. Struct. Commun.* 45,(1989) 1867.
- [12] S. Desgreniers, *Phys. Rev. B* 58, (1998) 14102.
- [13] M. Catti, Y. Noel, and B. Dovesi, *J. Phys. Chem. Solids* 64(2003) 2183.
- [14] L. Gerward, and J. Olsen, *J. Synchrotron Radiat.* 2, (1995) 233.
- [15] T. Kogure, Y. Bando, *J. Electron Microsc.* 47, (1993) 7903.
- [16] A. B. M A. Ashrafi, A. Veta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y. W. Ok, and T. Y. Seong, *Appl. Phys. Lett.*76 (2000) 550
- [17] J. C. Phillips, *Bonds and Bands In Semiconductors* (Academic Press, New York. 1973).
- [18] F. J. Himpsel, *Adv. Phys.* 32, (1983) 1.
- [19] S. Bloom, I. Ortenbburger, *Phys. Status. Solidi B* 58, (1973) 561.
- [20] J. R. Chelikowsky, *Solid. State. Commun.* 22, (1977) 351.
- [21] I. Ivanov, J. Pollman, *Phys. Rev. B* 24, (1981) 7275.
- [22] D. H. Lee, J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 24, (1981) 6899.
- [23] P. Schroer, P. Kruger, and J. Pollman, *Phys. Rev. B* 47, (1993) 6971.
- [24] S. Massida, R. Resta, M. Posternak, and Baldereshi, *Phys. Rev. B* 52 (1995) R16977.
- [25] P. Schroer, P. Kruger, and J. Pollman, *Phys. Rev. B* 49, (1995)17092
- [26] D. Vogel, P. Kruger, and J. Pollman, *Phys. Rev. B* 52,(1994)R14316
- [27] M. Fernandez, P. Prete, N. Lovergine, A. M. Mancini, R. Cingolari, L. Vasanell, M. R.Perone, *Phys. Rev. B* 55, (1997) 7660.
- [28] T. Makino, et al, *App. Phys. Lett.*, Vol. 78, No.9 (2001) 1237.
- [29] A. Aven, In *II-VI Semiconducting compounds*, Edited by D.G.Thomas (Benjamin, Newyork, 1967) 1232.
- [30] G. Mandel, *Phys. Rev. A* 134, (1964) 1037.
- [31] A. Kobayashi, O. F. Sankey, and J. D. Drow, *Phys. Rev. B* 28, (1983) 949.
- [32] V. A. Karpina, et al, *Cryst. Res. Technol.* 39, No.11, (2004) 980.
- [33] J. Nause, and B. Nemeth, *semcond. Sci. Technol.* 20, (2005) S45.
- [34] K. Meada, M. Sato, I. Niikura, and T. Fukuda, *semcond. Sci.Technol.* 20, (2005) S49.
- [35] K. Iwata, et al, *Appl. Surf. Sci.*, Vol.244, No.4,(2005) 504.
- [36] A.Ohmoto, A. Tsukazak, , *semcond. Sci. Technol.* 20, (2005) S1.
- [37] S. Y. Myong, et al, *Jpn. J. Appl. Phys. part 2.* 36, L1078 (1997).
- [38] H. G. Ko, Y. F. Chen, S. K. Hong, H. Venisch, T. Yao, and D. C. Look, *Appl. Phys.Lett.* 77, (2000) 3761.
- [39] Z. F. Liu, F. K. Shan, Y. X. Li, B. C. Shin, and Y. S. Yu, *J. Cryst. Growth* 259, (2003)130.
- [40] K. Minegishi, Y. Koiwai, and K. Kikuchi, *Jpn. J. Apppl. Phys.* 36, (1997) L1453.
- [41] M. Joseph, H. Tabata, and T. Kawai, *Jpn. J. Apppl. Phys.* 38, (1999) L1205.
- [42] X. L. Guo, H. Tabata, T. Kawai, *Opt. Matter.* 19, (2002) 229.
- [43] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, and G. Cantwell, *Appl. Phys. Lett.* 81, (2002) 1830.

- [44] J. Wang, et al, *J. Cryst. Growth* 255, (2003) 293.
- [45] Z. Xiao, et al, *semcond. Sci. Technol.* 20, (2005) 796.
- [46] K. K. Kim, et al, *Appl. Phys. Lett.* 83, (2003) 63.
- [47] A. V. Singh, R. M. Mehra, A. Wakahara, A. Yoshida, *J. Appl. Phys.*, Vol. 99, No.1,(2003) 396
- [48] X. L. Guo, H. Tabata, T. Kawai, *J. Cryst. Growth* 237-239, (2002)544.
- [49] J. Lu, Y. Zhang, Z. Ye, L. Wang, J. Huang, and B. Zhao, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 5, (2003) 491.
- [50] J. Lu, Y. Zhang, Z. Ye, L. Wang, et al, *Mater. Lett.* 57, (2003) 3311.
- [51] C. C. Lin, S.Y. Chen, S. Y. Cheng, and Y. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 84, (2004) 5040.
- [52] D. G. Thomas, J. J. Hopfield, and W. M. Augustyniak, *Phys. Rev.* 140, (1965) A202.
- [53] M. A. Reshchikov, J. C. Yi, and B. W. Wessels, *Phys. Rev. B* 59, (1999) 13176.
- [54] A. Urbietta, P. Fernandez. J. Piequeras, , C. Hardalov, and T. Sekiguchi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34, (2001) 2945.
- [55] A. Yoshikawa, and S. Adashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, (1997) 6237.
- [56] D. C. Reynolds, D. C. Look, and B. Jogai, *solid. State Commun.* vol. 99, No.12, (1996) 873.
- [57] X. L. Guo, J. H. Choi, H. Tabata, and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, (2001) L177.
- [58] R. Kuhnert, R. Helbig, *J. Lumi.* 26, (1981) 203.
- [59] T. Matsumoto, H. Kato, K. Miyamoto, M. Sano, T. Yao, *Appl. Phys. Lett.* 78, (2001) 2285.
- [60] D. W. Palmer, *WWW. Semiconductors. Co. UK*, (2002) .06.
- [61] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Avancu, *Phys. Status. Solidi.* 15, (1966) 627.
- [62] M. F. Ogawa, Y. Natsume, et al, *J. Matter. Sci. Lett.* 9, (1990) 1354.
- [63] A. Mang, K. Reimann, and S. Rubenacke, *Solid. State. Commun.* 94, (1995) 251.
- [64] F. Decremps, J. Zhang, B. Li, and S. Lieberman, *Phys. Rev. B* 63, (2001) 224105.
- [65] F. Decremps, J. Pellicer-Poress, A. Marcosaitta, J. C. Chervin, and A. Polian, *Phys. Rev. B* 65, (2002) 092101.
- [66] J. S. Ahearn, J. J. Mills, A. R. C. Westwood, *J. Appl. Phys.* 49, (1977) 96.
- [67] V. R. Regel, et al, *Cryst. Res. Technol.* 17, (1982) 1579.
- [68] M. J. Mayo, R. W. Siegel, Y. X. Liao, W. D. Nix, *J. Mater. Res.* 7, (1982) 937.
- [69] S. O. Kucheyev, J. E. Bradby, and al, *Appl. Phys. Lett.* 80, No.6, (2002) 956.
- [70] J. E. Bradby, S. O. Kucheyev, and al, *Appl. Phys. Lett.* 80, No. 24, (2002) 4537.
- [71] J. M. Klopstein, D. A. Lucca, *Appl. Phys. Lett.* 87, (2005) 131906.
- [72] V. A. Colman, J. E. Bradby, and C. Jagadish, P. Munroe, Y. W. Heo, S. J. Pearton, D. P. Norton, et al, *Appl. Phys. Lett.* 86, (2005) 203105.
- [73] R. R. Reeber, *J. Appl. Phys.* 41, (1970) 5063.
- [74] H. Ibach, *Phys. Status. Solidi.* 33, (1969) 257.
- [75] L. Liu, J. H. Edgar, *Mat. Sci. Eng. R*, 37 (2002) 61.
- [76] C. M. Behandari, and D. M. Rowe, *Thermal conduction In Semiconductors* (Wiley, Newyork. 1988).
- [77] C. Kittel, *Introduction to solid State*, 6th ed (Wiley, Newyork. 1986).
- [78] D. I. Florescu, L. G. Mourokh, F. H. Pollak, D. C. Look, G. Cantwell, and X. Li, *J. Appl. Phys.* 91, (2002) 890.
- [79] U.Ozgur, Y. I. Alivov, L. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, et al, *J. Appl. Phys.* 98, (2005) 041301.
- [80] C. Boemarr, T. Manteiro, M. J. Soares, J. G. Guilherme, E. Alves, *Physica B* 308-310, (2001) 985.
- [81] C. J. Youn, T. S. Jeong, M. S. Han, J. H. Kim, *J. Cryst. Growth* 261, (2004) 526.
- [82] K. M. Lakin, J. S. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 38 (3), (1981) 125.
- [83] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Gilbert, and D. Ferrand, *Science* 287, (2000) 1019.
- [84] K. Sato, and H. Katayana – Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys. Part* 239, (2000) L555.
- [85] M. Bouloudenine, N. Viart, S. Colis, A. Dinia, *Chemical. Phys. Lett.* 397,(2004) 73.
- [86] S. Ramashandran, A.Tiwari, and J. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 5255.
- [87] K. Zanio, *Semiconductors and Semimetals*, Vol.13 (1978) (Ed. R. W. Willardson, Academic Press, Newyork).

- [88] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C. G. Van de Wall, Phys. Rev. B 61, No.22, (2000) 15019.
- [89] S. B. Zhang, S. H. Wei, and A. Zunger, Phys. Rev. B 63, (2001) 075205.
- [90] F. Oba, et al, J. Appl. Phys. Vol. 90, No. 2, (2001) 824.
- [91] F. Tumisto, V. Ranki, K. Saarinen, D. C. Look, Physical. Rev.Lett. Vol. 91, No. 20, (2003) 205501.
- [92] C. G. Van de Walle, Phys. Rev. Lett. 85, (2000) 1012.
- [93] C. G. Van de Walle, Physica B 308-310 (2001) 899.
- [94] D. M. Hofman, et al, Phys. Rev. Lett. 88, No. 4 (2002) 565.
- [95] D. C. Look, R. L. Jones, J. R. Sizelove, N. Y. Garce, N. C. Giles and L. E. Halliburton, Phys. Status. Solidi (a) 195, (2003) 171.
- [96] Y. M. Strzhemechny, J. Nemergut, P. E. Smith, J. Bao, D. C. Look, and L. J. Brillson, J. Appl. Phys. 94, (2003) 4256.
- [97] C. H. Sevagar, and S. M. Mayers, J. Appl. Phys. 94, (2003) 2888.
- [98] S. J. Baik et al, Appl. Phys. Lett. 70, (1997) 3516.
- [99] H. Shibata, et al, Phys. Stat. Sol (C) (in Press).
- [100] N. Y. Gares, L. Wang, L. Bai, N. C. Giles, L. E. Halliburton, and G. Cantwell, Appl. Phys. Lett. 81, No.4, (2002) 622.
- [101] J. P. Hirth, J. Lothe, Theory of dislocations, 2nd Ed Wiley, Newyork (1982).
- [102] D. B. Holt, J. Chem. Phys. Vol. 23, (1962) 1353.
- [103] M. S. Dussbery, B. Joos, Phil. Mag. Lett. 74, (1995) 253.
- [104] Y. A. Osipyan, and I. S. Smirnova, Phys. Stat. Sol. 30, (1968) 19.
- [105] D. B. Holt, Scan. Microscop. 10(4), (1996) 1047.
- [106] W. Schroter, Inst. Phys. Conf. Ser. 43, (1979) 114.
- [107] W. Hergel, P. Reck, L. Paseman, J. Schreiber, Phys. Stat. Sol (a) 101, (1987) 611.
- [108] T. Sekiguchi, et al, Mater. Sci. Forum. Vols. 258-263, (1997)1371.
- [109] D. C. Look, J. W. Hemskey, J. R. Sizelove, Phys. Rev. Lett. 82, (1999) 2552.
- [110] J. M. Ntep, et al, J. Cryst. Growth 207 (1999) 30.
- [111] S. Hassani et al, Phys. Stat. Sol. (b) 229, No.2 (2002) 835.
- [112] J. Nause, III-Vs Review 12, (1999) 28.
- [113] E. Ohshima, et al, J. Cryst.Growth 260 (2004) 166.
- [114] T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido, N. Sakagami, J. Cryst. Growth 214-215 (2000) 72.
- [115] M. Brude, J. Cryst. Growth 101 (1990) 226.
- [116] W. E. Spear, and P. G. Lecombe, Solid. State. Commun. 17, (1975) 1193.
- [117] C. H. Seager, and D. S. Guilley, Appl. Phys. Lett. 34, (1979) 337.
- [118] J. I. Pankove, M. A. Lambert, M. I. Tong, Appl. Phys. Lett. 32,(1978) 439.
- [119] S. J. Pearton, and A. G. Tavendal, Phys. Rev. B 26, (1982) 7105.
- [120] S. J. Pearton, Appl. Phys. Lett. 40,(1982) 253.
- [121] N. Brihi , thèse d'état , université de constantine, (2000).
- [122] K. Ip, M. E. Overberg, Y. W. Heo, et al, Appl. Phys. Lett. 82, (2003) 385.
- [123] K. Ip, M. E. Overberg, et al, Solid. State. Electronics. 47, (2003) 2255.
- [124] B. Theys, V. Sallet, F. Jomard, A. Lusson, J. F. Rommeluere, Z. Teukan, J. Appl. Phys. 91, (2002) 3922.
- [125] J. I. Pankove, N. M. Johnson (Eds), Hydrogen In semiconductors and Semimetals, Vol. 34, Academic Press, Boston (1991).
- [126] E. Mollwo, Z. Phys, 138 (1954) 478.
- [127] D. G. Thomas, J. J. Lander, J. Chem Phys. 25,(1956) 1136.
- [128] J. J. Lander, J. Phys. Chem. Solids 3, (1957) 87.
- [129] S. J. Baik, et al, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 3516.
- [130] S. Kohiki et al, Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 2876.
- [131] Y. M. Strzhemechny, et al, J. Appl. Phys. 94, (2003) 4256.
- [132] T. Sekiguchi, N. Ohashi, and Y. Terada, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.36, (1997) L289.
- [133] B. Meyer, D. Marx, J. Phys. : Condensed Matter. 15, (2003) L89.

- [134] Y. Natsume, H. Sakata, J. Mater. Sci. : Materials In Electronics. 12 (2001) 87.
- [135] M. Lusordo, and M. M. Giangregorio, Appl. Phys. Lett. 86, (2005) 091901.
- [136] Y. Segawa, A. Ohtomo, M. Kawazaki, and al, Status. Solidi B 202, (1997) 669.
- [137] V. Kirilyuk, A. R. A. Zauner, P. C. M. Christianen, J. L. Weyher, P. R. Hageman, and P. K. Larsen, Appl. Phys. Lett. 76, (2000) 2355.
- [138] R. Dimitrov, M. Murphy, J. Smart, W. Schaff, J. R. Shealy, L. F. Eastman, O. Ambacher, and M. Stutzmn, J. Appl. Phys. 87, (2000) 3375
- [139] C. J. Sun, P. Kung, A. Saxler, H. Ohsato, E. Bigan, M. Rezeghi, and D. K. Gaskill, J. Appl. Phys. 76, (1994) 236.
- [140] L. K. Li, M. J. Jurkovic, W. I. Wong, J. M. Van Hove, and P. P. Chow, Appl. Phys. Lett. 76, (2000) 1740.
- [141] A. Kobayashi, O. F. Sankey, and J. D. Dow, Phys. Rev. B 28, (1983) 946.
- [142] A. Y. Nurmikko, R. L. Gunshor, Solid. State. Commun. 92, (1994) 113.
- [143] G. Carlotti, G. Sacino, Appl. Phys. Lett. 51, 23 (1987)1889.
- [144] J. Koike, K. Shimal, and H. Ieki, Jpn. J. Appl. Phys. 325 B (1993)2337.
- [145] I. Yusuhira, J. Cryst. Growth. 166, 314 (1992) 357.
- [146] V. Srikant, S. Valter, and R. David, J. Amer, Ceram. Soc. 78, 7(1995) 1931.
- [147] Y. Liu, et al, J. Electronic Materials, Vol. 29, No.1, (2000) 69.
- [148] S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Huo, et al, J. Cryst. Growth. 225 (2001) 110.
- [149] T. H. Moon, M. C. Jeong, W. Lee, J. M. Myoung, Appl. Surf. Sci. 240, (2005) 280.
- [150] K. Kobayashi, et al, J. Mater. Sci. Lett. 155,(1996) 457.
- [151] C. Solbrig, E. Mollwo, solid. State. Commun. 5(1967) 625.
- [152] K. Vanheusden et al, J. Appl. Phys.79, (1996) 7983.
- [153] S. A. Studenkin, et al, J. Appl. Phys.84 (4), (1998) 2287.
- [154] K. Gurgouri, thèse de doctorat, Universite Paris 6 (1987).
- [155] W. Hergert, L. Paseman, Phys. State.stat. Sol. (a) 85 (1984) 641.
- [156] S. Vasnyov, PhD Thesis, Martin – Luther Universitat,(2004) Germany.
- [157] A. Many, K. Reimann, S.T. Rubenacke, Solid. State. Commun. 94, (1995) 251.
- [158] A. Teke, U. Ozgur, et al, Phys. Rev. B 70, (2004) 195207.
- [159] D. C. Reynolds, D. C. Look, et al, Phys. Rev. B 60,(1999) 2340.
- [160] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, and T. C. Collins, Appl. Phys. Lett. 79, (2001) 3794.
- [161] D. W. Hamby, D. A. Lucca, M. J. Klopfteln, and G. Cantwell, J. Appl. Phys. 93, (2003) 3214.
- [162] J. F. Muth, L. M. Kolbas, A. K. Sharma, S. Oktyabarsky, and J. Narayan, , J. Appl. Phys. 85, (1999) 7884.
- [163] S. F. ChiChibu, T. Sota, G. Cantwell, D. B. Eason, and C. W. Litton, J. Appl. Phys. 93, (2003) 756.
- [164] Y. S. Park, C. W. Litton, and al, Phys. Rev. 143, (1965) 512.
- [165] D. G. Thomas, J. Phys. Chem. Solids 15, (1960) 86.
- [166] W. Y. Liang, ad A. D. Yoffe, Phys. Rev. Lett. 20, (1968) 59.
- [167] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, and C. W. Litton, T. C. Collins, W. C. Harsch, G. Cantwell, Phys. Rev. B 57, (1998) 12151.
- [168] H. Alves, D. Pfesterer, A. Zeuner, T. Reiman, J. Christen, D. M. Hofman, and B. K. Meyer, Opt. Mater. 23,(2003) 33.
- [169] K. Thonke, Th. Gruber, N. Teofilov, R. Schonfelder, A. Waag, R. Sauer, Physica B 308-310, (2001) 945.
- [170] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, R. L. Jones, C. W. Litton, W. C. Harsch, G. Cantwell, Journal of luminescence 82 (1999)173.
- [172] T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell, Phys. Rev.142,(1966) 570.
- [173] S. K. Sharma, and G. J. Exarhos, solid. State. Phenom. 55(1997) 32
- [174] Z. Zhaochun, H. Baibiao, Y. Yongqin, and C. Deliang, Mater. Sci. Eng. B 86,(2001)109.
- [175] J. N. Zeng, J. K. Low, Z. M. Ren, T. Liew, Y. F. Lu, Appl. Surf. Sci. 197, (2002) 362.

- [176] H. K. Kim, S. H. Han, T. Y. Seong, and W. K. Choi, *Appl. Phys. Lett.* 77,(2000) 1647.
- [177] H. K. Kim, S. H. Han, T. Y. Seong, and W. K. Choi, *J. Electrochem. Soc.* 148, (2000) G114.
- [178] A. A. Iliadis, R. D. Vispute, T. Venkatesan, K. A. Jones, *Thin Solid Films*,420- 421, (2002) 478.
- [179] H. Sheng, N. W. Emanetoglu, S. Muthokumar, S. Feng, and Y. Lu, *J. Electron. Mater.* 31, (2002) 811.
- [180] T. Akane, K. Segika, and Midorikawa, *J. Vac. Sci. Technol. B* 18,(2000) 1406.
- [181] B. J. Coppa, R. F. Davis, and R. Nemanich, *Appl. Phys. Lett.* 82 (3), (2003)400.
- [182] H. K. Kim, K. K. Kim, S. J. Park, T. Y. Seong, and Y. S. Yoon, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, 41,(2002) L546.
- [183] F. D. Auret, S. A. Goodman, M. Hayes, M. J. Legodi, H. A. Van Laarhoven, and D. C. Look, *Appl. Phys. Lett.* 79, (2001) 3074.
- [184] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, Newyork, (1981).
- [185] G. S. Marlow, M. B. Das, *Solid. State Electroni.* 25, (1982) 91.
- [186] L. JO Brillson, *Surf. Sci. Reports* 2, (1982) 295.
- [187] H. Sheng, S. Muthokumar, N. W. Emanetoglu, , and Y. Lu, *Appl. Phys. Lett.* 80, (2002) 2132.
- [188] S. V. Slobodchikov, Kh. M. Salikhov, E. V. Russu, and G. Malini, *Semiconductors* 35, (2001) 464.
- [189] K. Ip, et al, *Appl. Phys. Lett.* 84, (2004) 2835.
- [190] J. C. Simpson, and J. F. Cordona, *J. Appl. Phys.* 63,(1988) 1781.
- [191] J. T Czernuszka, N. Pratt, *Phill. Mag. Lett.* 61(3), (1990) 83.
- [192] M. H. Zaldivar, P. Fernandez, J. Piqueras, *Semicond. Sci. Technol.* 13 (1998) 900.
- [193] S. O. Kucheyev, J. E. Breadby, J. S. Williams, C. Jagadish, *Appl. Phys. Lett.* 77 (21),(2000) 3373.
- [194] H. Lei, H. S.Leipner, J. Schreiber.T. Wosinski, I. Grezegory, *J. Appl. Phys.* 92(11), (2002) 6666.
- [195] J. E. Bradby, S. O. Kucheyev, J. S. Williams, Wong-Leung, *Appl. Phys. Lett.* 80 (3), (2002) 383.
- [196] A. Rivière, R. Sieber, J. P. Rivière, *Microsc. Microanal. Microstruct.* 2 (1991) 257.
- [197] H. S. Leipner, J. Schreiber, and al , *Scanning. Microscopy* 2(1), (1998) 149.
- [198] J. Schreiber, L. Homng, H. Uniewski, S. Hildbrandt, *Phys. Stat. Sol. (a)* 171, (1999) 89.
- [199] L. N. Demyanets, N. L. Sizova, and L. E. Li, *Crystall. Rep.*, Vol. 50, No.4,(2005) 646.
- [200] M. Albrecht, H. Strunk, J. L. Weyher, I. Grzegory, S. Porowski, T. Wosinski, *J. Appl. Phys.* 92, (2000)2000.
- [201] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. Caruso, et al , *Journal of Luminescence* 75 (1997) 11.
- [202] I. Yoninaga, S. Itoh, H. Makino, T. Goto, T. Yao, *Physica B*, 376-377 (2006) 455.
- [203] B. K. Meyer et al, *Phys. Stat. Sol. (a)*, No.2, (2004) 231.
- [204] Morhain et al, *Phys. Stat. Sol (b)*.229 (2), (2002) 881.
- [205] M. Tsuboi, and A. Wada, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 2615.
- [206] K. A. Alim, A. Vladimir, A. Fonoberov, S. Manu, A. A. Balundin, *J. Appl. Phys.* 97, (2005)124313.
- [207] J. N. Zeng, J. K. Low, Z. M. Ren, T. Liew,Y. F. Lu, *Appl. Surf. Sci.* 197, (2002) 362.
- [208] M. Schubert, T. E. Tiwald, C. M. Herzinger, *Phys. Rev. B* 61, (2000) 8178.
- [209] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum et al , *J. Appl. Phys.* 93, (2003) 126.
- [210] Y. W. Chen, Y. C. Liu, S. X. Lu, C. S. Xu, and C. L. Shao, et al, *J. Chem. Phys.* 123, (2005)134701.
- [211] R. C. Neville, and C. A. Mead, *J. Appl. Phys.* 41, (1970) 3795.
- [212] N. Ohashi, J. Tanaka, T. Ohgaki, H. Haneda, M. Ozawa, and T. Tsurumi, *J. Mater, Res.*17, (2002) 1529.
- [213] K. Guergouri, N. Brihi, R. Triboulet, *J. Cryst. Growth* 209, (2000) 709.
- [214] N. Sakagami, et al, *J. Cryst. Growth* 229 (2001) 98.