

دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية للمركب



صالح الدرويش¹ ناصر سعد الدين² عبلة الزعبي³

جامعة البعث - كلية العلوم - قسم الفيزياء

ملخص :

تمّ تحضير المركب ZnMn_2O_4 انطلاقاً من الأكاسيد الأولية ZnO و Mn_2O_3 باستخدام طريقة الاصطناع الصلب.

دُرست الخصائص البنيوية للمركب ZnMn_2O_4 المحضّر والملدن عند درجة حرارة 1000°C باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية XRD. أظهرت نتائج XRD أنّ المركب يتبلور وفق بنية بلورية رباعية متركزة الحجم وينتمي إلى مجموعة التناظر الفراغية I_{41}/amd . تمّ حساب ثوابت الشبكة البلورية وكانت $c = 9.181\text{Å}$ و $a = 5.683\text{Å}$. $b = 5.683\text{Å}$. وُجد أيضاً أنّ حجم الخلية البدائية $V = 297.9889(\text{Å}^3)$. وكما تمّ حساب حجم الحبيبات البلورية للمركب المحضّر والملدن عند درجة حرارة 1000°C مدة ست ساعات والذي تبين أنه يساوي 54nm ويملك انفعال انضغاطي .

تمّ رسم المنحنيات المميزة للتيار بدلالة الكمون $I=f(V)$ من أجل قياسات الدارة المستمرة وتبين أن المركب يسلك سلوك نصف ناقل وتمّ حساب طاقة التنشيط وتبين أنها تساوي $E_a=0.5136\text{eV}$ كما تم قياس أثر هول وحساب عدد حاملات الشحنة الحرة في واحدة الحجم والتي بلغت $N_a=2.246 \times 10^{16} (\frac{1}{m^3})$.

كلمات مفتاحية : الاصطناع الصلب _ البنية الرباعية _ حجم الحبيبات _ أثر هول.

1- ماجستير في قسم الفيزياء-كلية العلوم-جامعة البعث 2-أستاذ مساعد في قسم الفيزياء-كلية العلوم

قسم الفيزياء 3- أستاذ في قسم الفيزياء-كلية العلوم-قسم الفيزياء

*Synthesis one of the normal spinel
 $ZnMn_2O_4$ and study some of its structural
and electrical properties*

University of Al-Baath Faculty of science
Dept. of Physics –Homs-Syria

Abstract

$ZnMn_2O_4$ was synthesized by a solid state reaction method. ZnO and Mn_2O_3 were used as precursors. The structural properties of $ZnMn_2O_4$ compound prepared and annealed at 1000°C were studied by X-ray diffraction technique. XRD results showed that the prepared compound was polycrystalline in nature and had body Centre tetragonal structure with S.G (I_{4_1}/amd). the lattice constants were calculated. The lattice constants were $a = b = 5.683\text{\AA}$, and $c = 9.181\text{\AA}$. It was found that the volume of unit cell was $V = 297.9889(\text{\AA}^3)$. The crystallite size was determined from XRD data and it was 54 nm. The results showed that there is a compressive strain in the prepared compound at 1000°C for 6 hours. The characteristic curves of the current in terms of potential $I=f(V)$ were drawn for continuous circuit measurements, and it was found that the compound behaves semiconductor. The activation energy was calculated, which turned out to be equal to $E_a=0.5136\text{eV}$. The Hall effect was also measured and the number of charge carriers was calculated. Free in one volume, which amounted to $N_a=2.246 \times 10^{16} (\frac{1}{m^3})$.

Keywords : solid state reaction, tetragonal structure, crystallite size, Hall effect.

1 - مقدمة

أثارت الأكاسيد المعدنية المختلطة من نمط السباينل ذات الصيغة AB_2O_4 (حيث A معدن انتقالي مثل Zn,Cu ثنائي التكافؤ و B معدن ثلاثي التكافؤ مثل Al,Fe,Mn) في العقود الأخيرة اهتمام الكثير من الباحثين.

يعتبر أكسيد الزنك واحداً من أهم المواد الداخلة في صناعة الأكاسيد المختلطة بسبب خصائصه المميزة واستخداماته في العديد من التطبيقات [1,2].

يتميز أكسيد الزنك ZnO أنه غير سام ويملك مجال محظور مباشر من مرتبة $3.37 eV$ عند درجة حرارة الغرفة وطاقة ارتباط اكسيتونية عالية من مرتبة $60 meV$ بالمقارنة مع نتريد الغاليوم. جعلت منه هذه المميزات مستخدماً في العديد من التطبيقات بما فيها الحساسات الغازية والخلايا الشمسية والكواشف الضوئية [1,2].

كما يعد أكسيد المنغنيز الثلاثي Mn_2O_3 أكسيد معدن انتقالي يتبلور وفق بنى بلورية مختلفة كالبنية المكعبية في Mn_2O_3 و MnO ورباعية قائمة في Mn_3O_4 وذلك حسب شروط التلدين أي عند درجات حرارة مختلفة ويتبع ذلك تغير في عدد الأكسدة للمنغنيز . يعتبر Mn_2O_3 من أكاسيد المنغنيز المستقرة في الشروط العادية ويوجد طبيعياً على شكل فلزات رمادية وعلى شكل بودرة سوداء له استخدامات كثيرة كالطوب الملون والطباعة وفي تصنيع الأفلام الرقيقة والبطاريات القابلة لإعادة الشحن والمقاومات المغناطيسية وصناعة البطاريات الجافة [3].

أصبحت جملة الأكسيدين $Mn_2O_3 - ZnO$ موضوع دراسة العديد من الباحثين. تركز الدراسة على التوازن الطوري للجملة , على أي حال تختلف المخططات الطورية المحددة عن بعضها البعض من بين هذه المركبات يعتبر $ZnMn_2O_4$ مركباً واعداً متعدد الوظائف يمكن أن يستخدم كأنود في بطاريات الليثيوم وفي صناعة الحساسات الغازية كما يستخدم أيضاً في صناعة المكثفات الفائقة [4,5,6].

تم تحضير مركبات الجملة $Mn_2O_3 - ZnO$ بعدة طرائق مثل الترسيب المشترك والطريقة الهيدروحرارية والسول جل والاصطناع الصلب [7]. تعد طريقة الاصطناع الصلب من أكثر الطرائق المستخدمة في الحصول على الأكاسيد المختلطة حيث تتميز هذه الطريقة بسهولة العمل بها ولا تحتاج المركبات المحضرة بها إلى الحل في أي محل. هذا بالإضافة إلى أن هذه الطريقة تعطي مزيجاً عالي النقاوة حيث تستخدم أكاسيد ذات نقاوة عالية [8].

2 - أهداف البحث :

يهدف البحث إلى :

1 - تحضير المركب $ZnMn_2O_4$ انطلاقاً من الأكاسيد الأولية ZnO و Mn_2O_3 باستخدام طريقة الاصطناع الصلب.

2 - دراسة الخصائص البنيوية للمركب $ZnMn_2O_4$ المحضّر والملدن عند درجة حرارة $1000^\circ C$ مدة ست ساعات.

3 - دراسة الخصائص الكهربائية للمركب المحضّر $ZnMn_2O_4$

3 - مواد وطرق البحث :

3 - 1 - الأجهزة والمواد المستخدمة :

1 - ميزان تحليلي حساس بدقة 0.0001gr نوع Precisa 125A.

2 - هاون عقيق لطحن العينات وبوتقات خزفية تتحمل درجات حرارة عالية تصل إلى $1200^\circ C$.

3 - فرن حراري لتلدين العينات نوع CARBOLITE CWF 1200.

4 - جهاز انعراج الأشعة السينية (PW 1840) ذو مصعد من الكوبالت Co إنتاج شركة (PHILIPS) مربوط مع حاسب مزود ببرنامج لمعالجة طيوف الانعراج.

5 - قياسات الدارة المستمرة (مغذية كمون مستمر 15V - سخان حراري - مقياس أمبير).

6 - دارة قياسات هول .

7 - مواد كيميائية نقية : أكسيد الزنك ZnO نقاوته 99% وأكسيد المنغنيز نقاوته 99% وأسيتون نقي.

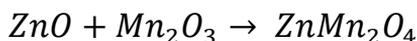
3 - 2 - تحضير العينات :

تم تحضير المركب $ZnMn_2O_4$ بطريقة الاصطناع الصلب ، التي تعتمد على الخلط الميكانيكي للأكاسيد الأولية. تم في البداية وزن المواد الأولية وبيّن الجداول (1) أوزان الأكاسيد الأولية الداخلة في تشكيل المركب $ZnMn_2O_4$ من أجل كمية مقدارها 10 gr من العينة المدروسة وفق النسب المولية المطلوبة.

الجدول (1)

Mn_2O_3	ZnO	الأكسيد
6.5985	3.4014	وزن الأكسيد (gr)

تم الاعتماد على المعادلة الآتية في حساب النسب الوزنية لكل مادة من المواد الداخلة في اصطناع المركب $ZnMn_2O_4$:



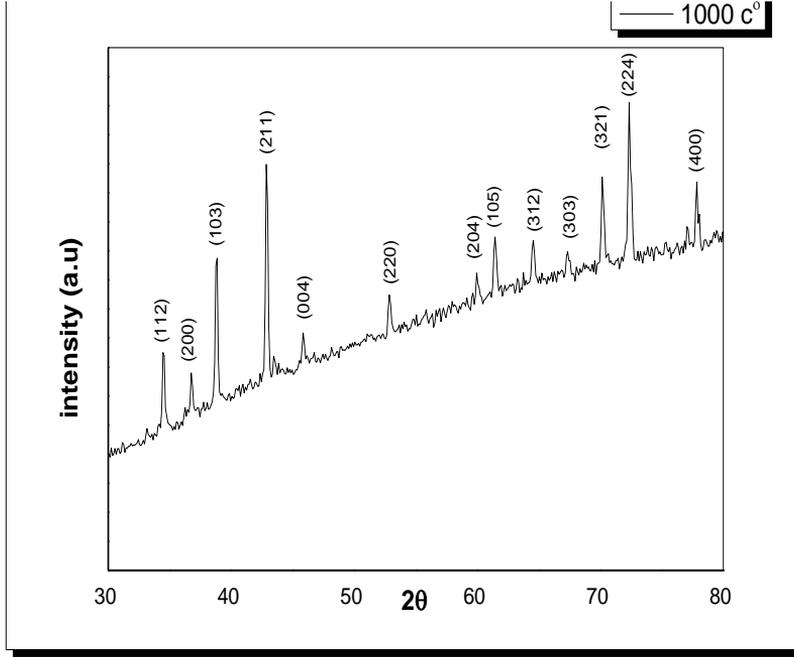
بعد أخذ هذه الأوزان تم وضعها في هاون عقيق وطحنها لمدة 15 دقيقة ولمرات متتالية لا تقل عن ثلاث مرات وذلك بغية الحصول على خليط متجانس حيث لوحظ أن لعملية الطحن دور أساسي في الاصطناع. يضاف في كل مرة القليل من الأسيتون النقي بهدف تسهيل عملية الخلط والحصول على أفضل تجانس للخليط وتستمر عملية الطحن حتى جفاف الأسيتون.

لإكمال عملية الاصطناع تم تليدين العينة عند درجة حرارة $1000^\circ C$ ولمدة ست ساعات.

4 - النتائج والمناقشة

4 - 1 دراسة الخصائص البنيوية للمركب $ZnMn_2O_4$

يبين الشكل (1) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $ZnMn_2O_4$ المحضر بطريقة الاصطناع الصلب والملدن عند درجة الحرارة 1000°C مدة ست ساعات.



الشكل (1) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $ZnMn_2O_4$ المحضر بطريقة

الاصطناع الصلب والملدن عند درجة الحرارة 1000°C مدة ست ساعات.

تم تحديد قرائن ميلر للمركب الناتج بالمقارنة مع بنك المعلومات (البطاقة 1133-24).

تبين أن المركب $ZnMn_2O_4$ يتبلور وفق البنية البلورية الرباعية متمركزة الحجم وينتمي

للمجموعة الفراغية I_{41}/amd .

تم حساب البعد بين المستويات البلورية d من زوايا الانعراج عند كل خط طيفي باستخدام

قانون براغ $n\lambda = 2d \sin \theta$ ، حيث λ طول موجة الأشعة السينية و θ زاوية

الانعراج. ومن ثم تم تعيين قيم ثوابت الشبكة البلورية a و b و c بالاستفادة من قيم d حيث يعطى البعد بين المستويات البلورية d_{hkl} في حالة البنية البلورية الرباعية بالعلاقة الآتية [9]:

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

تم حساب حجم وحدة الخلية أيضاً الذي يعطى بالعلاقة [9]:

$$V = abc \quad (2)$$

يبين الجدول (2) قيم كل من 2θ و d_{hkl} وقرائن ميلر للمركب $ZnMn_2O_4$.

الجدول (2)

peak	$2\theta^\circ$	$d_{hkl}(A^\circ)$	(hkl)
1	34.515	3.015	(112)
2	36.790	2.834	(200)
3	38.795	2.693	(103)
4	42.890	2.446	(211)
5	45.870	2.295	(004)
6	52.870	2.009	(220)
7	60.050	1.787	(204)
8	61.455	1.750	(105)
9	64.545	1.675	(312)
10	67.375	1.612	(303)
11	70.195	1.555	(321)
12	72.405	1.514	(224)
13	77.060	1.435	(116)
14	77.885	1.423	(400)

يبين الجدول (3) قيم ثوابت الشبكة البلورية الموافقة للشدات العظمى.

الجدول (3)

دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية للمركب $ZnMn_2O_4$

(hkl)	$a(A^\circ)$	$b(A^\circ)$	$c(A^\circ)$	$V(A^\circ)^3$
(112)	5.6543	5.6543	9.18107	297.988
(200)	5.6690	-	-	
(103)	5.670	-	9.181	
(211)	5.69	5.69	9.1815	
(220)	5.6830	5.6830	-	
(321)	5.6915	5.6915	9.18158	
(224)	5.7001	5.7001	9.1815	
(116)	5.7001	5.7001	9.18158	
(400)	5.6924	-	-	

تتوافق قيم ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة مع البطاقة المرجعية ومع بعض الأعمال العلمية [10,11].

يبين الجدول (4) مقارنة قيم ثوابت في هذا العمل مع البطاقة المرجعية وبعض الأعمال العلمية.

الجدول (4)

$c(A^\circ)$	$b(A^\circ)$	$a(A^\circ)$	العمل العلمي
9.1815	5.683	5.683	هذا العمل
9.245	5.720	5.720	البطاقة 24-1133
9.362	5.722	5.722	[10]
9.240	5.720	5.720	[11]

تم تحديد حجم الحبيبات والانفعال لكل عينة باستخدام طريقة ويلمسون-هول *Williamson-Hall* بالعلاقة الآتية [12]:

$$\beta = \frac{k\lambda}{D \cos\theta} + 4\varepsilon \tan\theta \quad (3)$$

حيث λ طول موجة الأشعة السينية المستخدمة و θ زاوية براغ و k ثابت يساوي الواحد تقريباً.

يمكن إعادة ترتيب المعادلة (3) لتعطي العلاقة بين التعريض وحجم الحبيبات والانفعال:

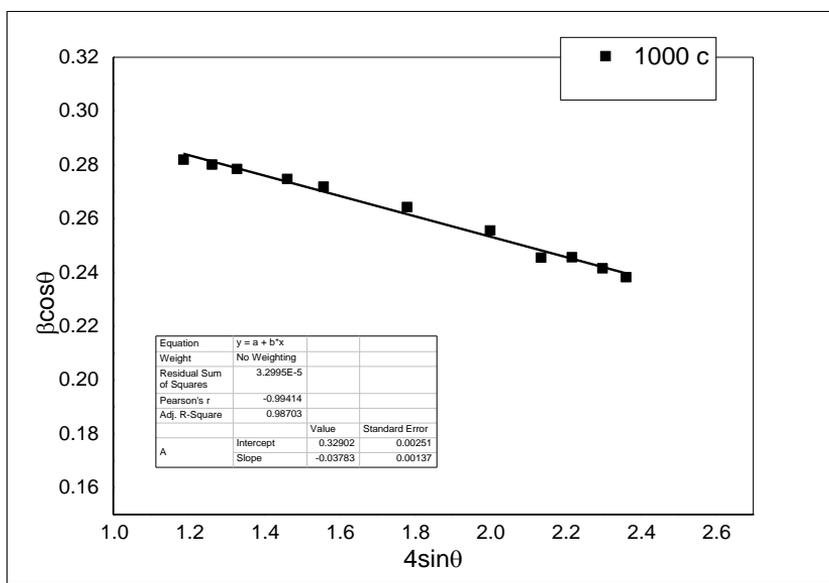
$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (4)$$

حيث β العرض عند منتصف الشدة العظمى بالراديان.

يمكن أن تستخدم المعادلة (4) لتحديد الانفعال وحجم الحبيبات برسم المنحني البياني

لتغيرات $\beta \cos \theta$ بدلالة $4 \sin \theta$.

يبين الشكل (2) المنحني البياني لتغيرات $\beta \cos \theta$ بدلالة $4 \sin \theta$ للمركب المحضر.



الشكل (2) تغيرات $\beta \cos \theta$ بدلالة $4 \sin \theta$ للمركب $ZnMn_2O_4$ الملدن عند الدرجة

$1000^\circ C$ مدة ست ساعات.

تم استخدام المحاكاة الخطية للمعطيات لحساب الانفعال من ميل الخط المستقيم وحجم

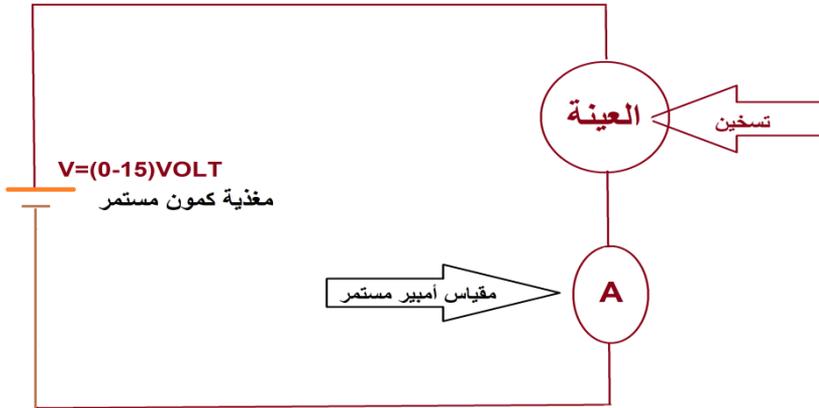
الحبيبات من التقاطع مع المحور $\beta \cos \theta$. من الشكل (2) نلاحظ أن قيمة حجم

الحبيبات $D = 54 \text{ nm}$ والانفعال انضغاطي ويساوي $3\varepsilon = -0.0378$.

4 - 2 دراسة الخصائص الكهربائية للمركب $ZnMn_2O_4$

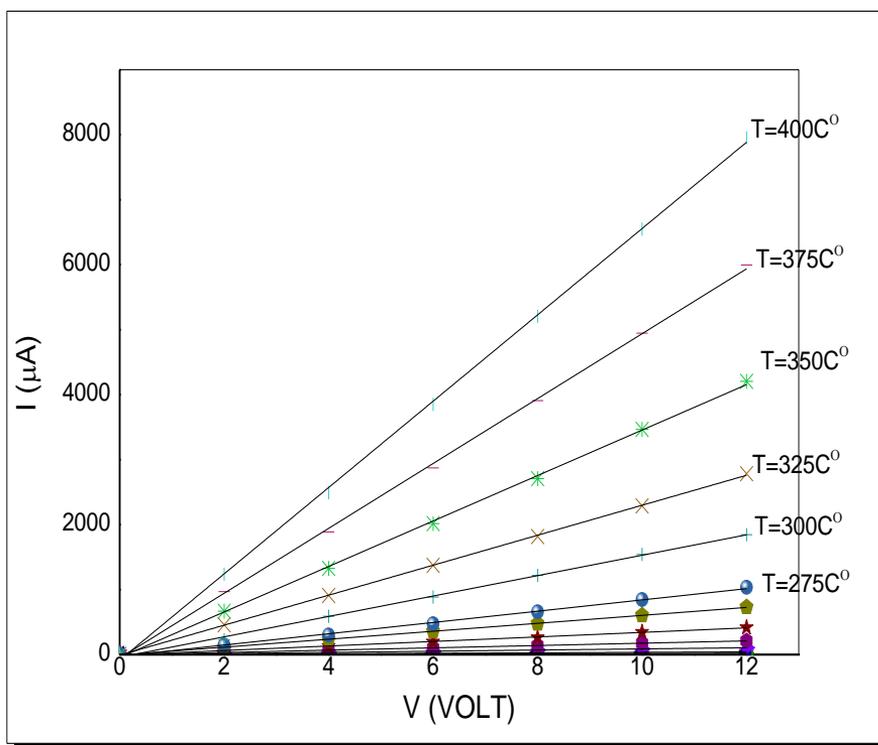
4 - 2 - 1 دراسة قياسات المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة (القياسات المستمرة)

تمّ رسم المميّزة $I = f(V)$ لعينة $ZnMn_2O_4$ الملدّنة عند درجة حرارة 1000°C وذلك بعد كبسها وتشكيلها على شكل متوازي مستطيلات وتشكل أقطاب الفضة ووصلها كما في الدارة المبينة بالشكل (3) وذلك عند درجات حرارة مختلفة ضمن مجال حراري ($25-400^\circ\text{C}$) حيث نثبت درجة الحرارة عند قيمة معينة ونطبق جهد مستمر ضمن المجال (0-12V) ونقرأ قيمة التيار المار بالعينة.



الشكل (3) الدارة المستخدمة من أجل القياسات الكهربائية المستمرة

يبين الشكل (4) المميّزة $I = f(V)$ وذلك من أجل درجات حرارة تسخين مختلفة.



الشكل (4) المميزة $I = f(V)$ وذلك من أجل درجات حرارة تسخين مختلفة.

نلاحظ من الشكل زيادة قيمة التيار المار في العينة بزيادة الكمون عند درجة حرارة ثابتة بالإضافة لذلك نلاحظ زيادة قيمة التيار المار عند ارتفاع درجة الحرارة وبالتالي انخفاض قيمة المقاومة الكهربائية وازدياد الناقلية الكهربائية ويعود ذلك لامتلاك حاملات الشحنة طاقة كافية لاجتياز المجال المحظور والانتقال من عصابة التكافؤ الى الناقلية.

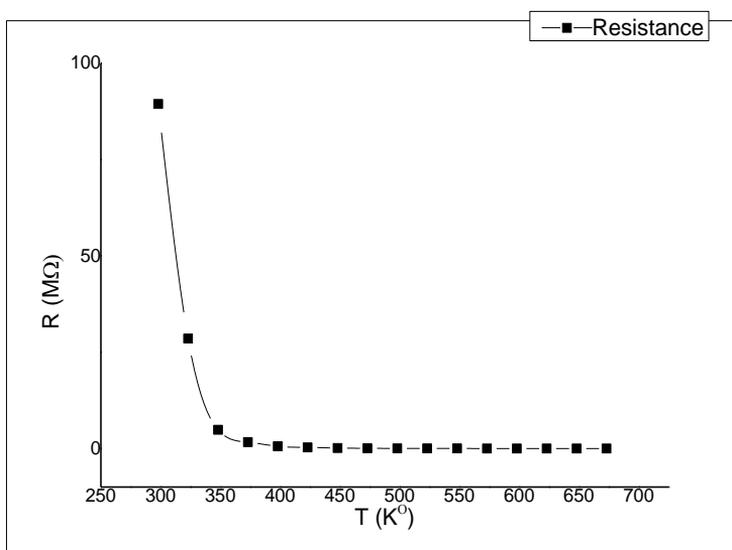
بأخذ ميل الخطوط البيانية من الشكل السابق يمكن الحصول على المقاومة الكهربائية حيث يبين الجدول (5) قيم المقاومة الكهربائية للمركب $ZnMn_2O_4$ وذلك ضمن المجال الحراري (25-400°C).

الجدول (5)

دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية للمركب $ZnMn_2O_4$

$T(^{\circ}C)$	$R(M\Omega)$	$T(^{\circ}C)$	$R(M\Omega)$
25	89.427	225	0.0293
50	28.546	250	0.0166
75	4.8588	275	0.0119
100	1.6311	300	0.0066
125	0.5807	325	0.0044
150	0.2843	350	0.0029
175	0.1141	375	0.002
200	0.0571	400	0.0015

يبين الشكل (5) تغيرات المقاومة الكهربائية مع درجة الحرارة.



الشكل (5) تغيرات المقاومة الكهربائية مع درجة الحرارة.

نلاحظ من الشكل (5) نقصان المقاومة الكهربائية مع ازدياد درجة الحرارة مما يدل أن المركب المحضّر $ZnMn_2O_4$ يسلك سلوك نصف ناقل.

أن المقاومة الكهربائية تتغير بشكل أسي وفقاً للعلاقة الآتية [14]

$$R_T = R_{T_0} e^{E_a/K_B T} \quad (5)$$

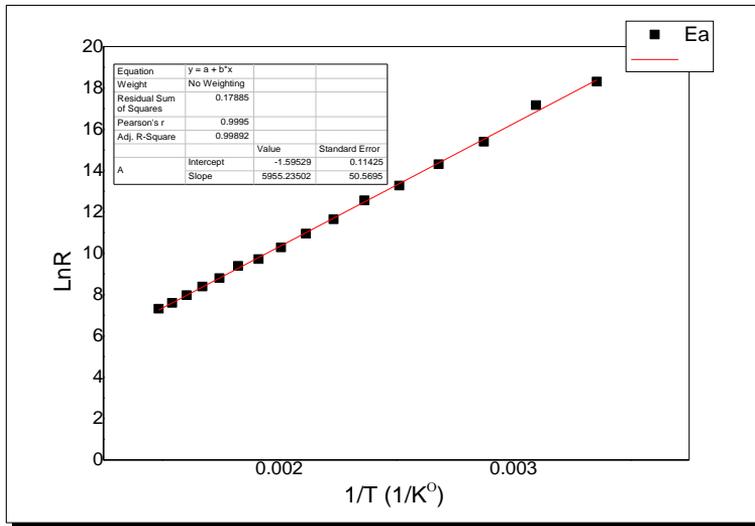
حيث E_a طاقة التنشيط مقدرة بالجول ، T درجة الحرارة مقدرة بالكلفن

$$K_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

برسم العلاقة بين تغيرات $\ln R_T$ بدلالة $1/T$ يمكن حساب طاقة التنشيط بعد أخذ لوغاريتم طرفي العلاقة (5) وتحويلها لعلاقة خطية حيث تحسب E_a من ميل الخط

المستقيم E_a/K_B كما هو موضح بالشكل (6)

يبين الشكل (6) تغيرات $\ln R_T$ بدلالة $1/T$ على المجال الحراري (298–673K)



الشكل (6) تغيرات $\ln R_T$ بدلالة $1/T$ على المجال الحراري (298–673K).

يبين الجدول (6) طاقة التنشيط لمركب مغنيتيت الزنك الملتن عند درجة حرارة 1000°C على المجال الحراري المدروس وهي قريبة نوعاً ما من العمل [13].

الجدول (6)

دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية للمركب $ZnMn_2O_4$

المجال الحراري k°	طاقة التنشيط E_a (eV) Activation energy	
	عملنا	[13]
298-673	0.5136	0.65

4 - 2 - 2 قياسات أثر هول

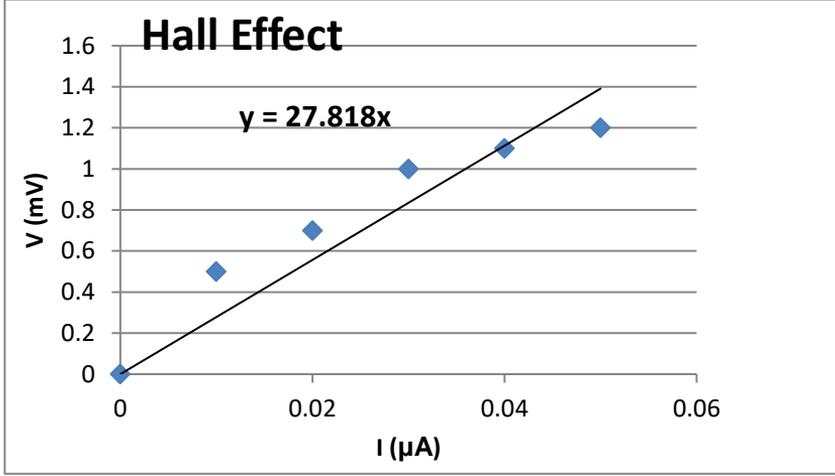
في البداية تم توصيل أقطاب من الفضة وتم تثبيتها بواسطة القصدير على عينة من المركب المحضّر والملدن عند درجة حرارة $1000^\circ C$ والمضغوط على شكل متوازي مستطيلات سماكته 2mm وطوله 3.5cm وعرضه 2cm تم تثبيت قطبين وفق طول العينة لقياس كمون هول وقطبين وفق عرضها من أجل تطبيق حقل كهربائي وتم تطبيق حقل مغناطيسي وفق اتجاه السماكة عن طريق إمرار تيار كهربائي في نواة حديدية يمكن قياس قيمته عبر مسير هول والذي تم تثبيته عند قيمة $B = 200mT$ ووضعت العينة على حامل من أجل توجيهها بحيث تخترقها خطوط الحقل المغناطيسي المنتظم وفق اتجاه السماكة وعن طريق تمرير تيار مستمر وفق عرض العينة يمكن تغييره وقياسه وتم قياس كمون هول عن طريق وصل مقياس فولط حساس وفق طول العينة.

يبين الجدول (7) تغيرات كمون هول مع تغير قيم تيار الحقل الكهربائي المطبق.

الجدول (7)

$I(\mu A)$	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
$V_H(mv)$	0	0.5	0.7	1	1.1	1.2

يبين الشكل (7) تغيرات كمون هول مع تغير قيم تيار الحقل الكهربائي المطبق



الشكل (7) تغيرات كمون هول مع تغير قيم تيار الحقل الكهربائي المطبق

نستخدم العلاقة التالية في حساب معامل هول [14]:

$$R_H = \frac{M \cdot d}{B} = 278.18 \left(\frac{m^3}{\text{coul}} \right) \quad (6)$$

إشارة معامل هول الموجبة تدلنا أن نصف الناقل المدروس من النوع - P .
ومن العلاقة التالية يتم حساب عدد حاملات الشحنة الحرة في نصف الناقل

$$N = \frac{1}{R_H \cdot e} = 2.2467 \times 10^{16} \left(\frac{1}{m^3} \right) \quad (7)$$

وهذا يتوافق بشكل جيد مع العمل العملي [15] .

5 - الاستنتاجات والتوصيات

1- تمّ اصطناع المركب $ZnMn_2O_4$ باستخدام طريقة الاصطناع الصلب ذات الكلفة الاقتصادية المنخفضة بالمقارنة مع الطرائق الأخرى المستخدمة في تحضير الأكاسيد المختلطة.

2- تمّ دراسة الخصائص البنيوية للمركب المحضّر $ZnMn_2O_4$ والملدّن عند درجة حرارة 1000°C مدة ست ساعات .

4- لم يلاحظ وجود أي أطوار تعود للأكاسيد الأولية أو لجملة الأكسيدين $Mn_2O_3 - ZnO$ ، مما يؤكد اكتمال عملية اصطناع المركب $ZnMn_2O_4$ بشكل كامل عند الدرجة 1000°C مدة ست ساعات.

5- تمّ حساب قيمة حجم الحبيبات ووجد أن الانفعال انضغاطي.

6- تمّ دراسة المقاومة الكهربائية للعينة مع تغير درجة الحرارة والتي بينت ان المركب يسلك سلوك نصف ناقل وكما تم حساب طاقة التنشيط والتي تساوي إلى 0.5136eV .

7- تمّ قياس أثر هول للعينة وتم حساب معامل هول وكما تم حساب عدد حاملات الشحنة الحرة في وحدة الحجم والتي بلغت $2.2467 \times 10^{16} \text{hole}/\text{m}^3$

نوصي بـ :

1 - دراسة الخصائص الضوئية للمركب المحضر.

2 - دراسة تأثير نسبة الخلط بين الأكسيدين على الخصائص البنيوية للمركب ولمركبات الجملة $Mn_2O_3 - ZnO$ أيضاً.

6 - المراجع

- [1] – R. Abaira, J. El Ghoul, F. Fabbri, A. Matoussi, L. ElMir, G. Salviati, 2016 Synthesis and enhanced effect of vanadium on structural and optical properties of zinc oxide, **Opt Quant Electron** Vol 48:172.
- [2] - R. Abaira, E. Buffagni, A. Matoussi, H. Khmakhem, C. Ferrari, 2015 Synthesis and structural properties of Vanadium doped Zinc oxide, **Superlattices and Microstructures**, Vol 86 438-445.
- [3] - Kumar H, Manisha SP, Sangwan P. "**Synthesis and characterization of MnO₂ nanoparticles using co-precipitation technique**". Int J Chem Chem Eng. 2013;3(3):155-60..
- [4] Morán-Lázaro, J. P., Guillen-López, E. S., López-Urias, F., Muñoz-Sandoval, E., Blanco-Alonso, O., Guillén-Bonilla, H., ... & Olvera-Amador, M. D. L. L. (2018). **Synthesis of ZnMn₂O₄ nanoparticles by a microwave-assisted colloidal method and their evaluation as a gas sensor of propane and carbon monoxide.** *Sensors*, 18(3), 701.
- [5]. Huang, T., Zhao, C., Qiu, Z., Luo, J., & Hu, Z. (2017). Hierarchical porous ZnMn₂O₄ synthesized by the sucrose-assisted combustion method for high-rate supercapacitors. *Ionics*, 23(1), 139-146..
- [6] - Courtel, F. M., Abu-Lebdeh, Y., & Davidson, I. J. (2012). **ZnMn₂O₄ nanoparticles synthesized by a hydrothermal method as an anode material for Li-ion batteries.** *Electrochimica acta*, 71, 123-127.
- [7] - - Deraz, N. M., Abd-Elkader, O. H., Selim, M. M., El-Shafey, O., & El-Asmy, A. A. (2014). **Preparation of Nano-Crystalline ZnMn₂O₄ System by Sol-Gel Route.** *Asian J. Chem*, 26, 2125-2128..
- [8] Jiaolian Luo, Ruxue Chen, Xiaoming Zhang, 2017 Effect of Solvent on the Luminescence Properties of Zn₃V₂O₈ and the First Principle Calculation of α - Zn₃V₂O₈, **Materials Science and Engineering**, Vol 274 012145.
- [9] - - Hassan Zare Asl, Seyed Mohammad Rozati, 2018 Spray Deposited Nanostructured CuO Thin Films: Influence of Substrate Temperature and Annealing Process, **Materials Research**. Vol 21.
- [10] - Zhu, X., Wei, Z., Zhao, W., Zhang, X., Zhang, L., & Wang, X. (2018). Microstructure and electrochemical properties of ZnMn₂O₄ nanopowder synthesized using different surfactants. *Journal of Electronic Materials*, 47(11), 6428-6436
- [11] - Zou, J., Liu, B., Liu, H., Ding, Y., Xin, T., & Wang, Y. (2018). Facile synthesis of interconnected mesoporous ZnMn₂O₄ nano-peanuts

for Li-storage via distinct structure design. **Materials Research Bulletin**, 107, 468-476..

[12] - R. Abaira, T. Dammak, A. Matoussi, A. Younes, 2016 Structural and optical properties of zinc oxide doped by V2O5 synthesized by solid-state reaction, **Superlattices and Microstructures**, Vol 91 365-374.

[13] - Méndez-Martínez, F., González, F., Lima, E., Bosch, P., & Pfeiffer, H. (2010). Zn x-1Cu xMn2O4 Spinel; Synthesis, Structural Characterization and Electrical Evaluation. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 54(1), 2-6.

[14]- كتاب الجسم الصلب 2 للدكتور ناصر سعد الدين لطلاب السنة الرابعة فيزياء

[15] - Gherbi, R., Bessekhoud, Y., & Trari, M. (2016). Structure, optical and transport properties of Mg-doped ZnMn2O4. *Journal of Alloys and Compounds*, 655, 188-197.