

Effect of Evaporation Boat-Substrate Distance on the Formation of Zinc Oxide Nanostructures

Iman Amer Ahmad¹, Yasir Hussein Mohammed^{2*}, Khaldoon N. Abbas³

^{1,2*}Department of Physics, College of Education for Pure Science, University of Mosul, Mosul, Iraq.

³Department of Physics, College of Science, University of Al-Mustansiriyah, Baghdad, Iraq.

E-mail: iman.20esp19@student.uomosul.edu.iq, yasir.h.m@uomosul.edu.iq, khaldoon.naji75@gmail.com

(Received July 23, 2022; Accepted August 23, 2022; Available online September 01, 2022)

DOI: [10.33899/edusj.2022.134805.1262](https://doi.org/10.33899/edusj.2022.134805.1262), © 2022, College of Education for Pure Science, University of Mosul.

This is an open access article under the CC BY 4.0 license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Abstract

Zinc Oxide (ZnO) is one of the important semiconductor materials which contribute effectively to the development of the semiconductor industry technology. ZnO nanostructures (NSs) were synthesized using thermal chemical vapor deposition (TCVD) technique under atmospheric pressure at different evaporation boat-substrate distances. ZnO NSs were prepared by oxidizing Zinc acetate dihydrate powder within quartz tube instead of its outside. The effect of change evaporation boat-substrate distance (2.5, 4.5, 6.5 and 8.5 cm) on the optical and structural properties of ZnO NSs were studied. ZnO NSs were characterized by UV-Visible spectrophotometer, X-ray diffraction (XRD) technique and photoluminescence (PL) spectroscopy to evaluate its optical and structural properties. Optical band gap measurement results exhibited a red-shifted from (3.25 eV) to (3.05 eV), as the separation distance increased from (2.5 cm) to (8.5 cm), respectively. XRD technique confirms that metal oxide was ZnO and having hexagonal structure. The average crystallite size of the samples was decreased from 63.4 to 58.3 nm, with the increase in separation distance from 2.5 to 8.5 cm. Also, the sharpness, strong intensity and narrow width of dominant diffraction peak indicate the high crystallinity of the prepared ZnO NSs. The PL spectra of the ZnO NSs revealed a wide deep-level emission for all the prepared samples. ZnO NSs grown by TCVD technique may provide potential applications in nano-photovoltaics and nano-photodetectors.

Keywords: TCVD; Zinc Oxide; Evaporation boat-substrate distance; Optical and structural properties.

تأثير المسافة بين بودة التبخير والركيزة على تكوين التراكيب النانوية لأوكسيد الخارصين

ايمان عامر احمد¹، ياسر حسين محمد^{2*}، خلدون ناجي عباس³

^{1,2*}قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة الموصل، 41002 الموصل، العراق.

³قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة المستنصرية، بغداد، العراق.

المخلص

أوكسيد الخارصين (ZnO) هو أحد مواد أشباه الموصلات الهامة التي تساهم بشكل فعال في تطوير تكنولوجيا صناعة أشباه الموصلات. التراكيب النانوية (NSs) لـ (ZnO) تم توليفها باستخدام تقنية الترسيب البخاري الكيميائي الحرارية (TCVD) عند

الضغط الجوي وعند مسافات مختلفة بين بودقة التبخير والركيزة. تم تحضير (ZnO NSs) عن طريق أكسدة مسحوق ثنائي هيدرات خلاص الخارصين داخل أنبوبة الكوارتز بدلاً من خارجها. تمت دراسة تأثير تغيير المسافة بين بودقة التبخير والركيزة (2.5, 4.5, 6.5, 8.5 cm) على الخواص البصرية والتركيبية لـ (ZnO NSs). تم توصيف (ZnO NSs) بمقياس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي (UV-Visible spectrophotometer)، وتقنية حيود الأشعة السينية (XRD)، وبمطياف اللعان الضوئي (Photoluminescence (PL)) لتقييم خواصها البصرية والتركيبية. أظهرت نتائج قياس فجوة الطاقة البصرية عن إزاحة حمراء من (3.25 eV) إلى (3.05 eV)، عندما زادت مسافة الفصل من (2.5 cm) إلى (8.5 cm)، على التوالي. أكدت تقنية (XRD) أن الأوكسيد المعدني هو (ZnO) وله بنية سداسية. انخفض معدل حجم البلوريات للعينات من (63.4 nm) إلى (58.3 nm)، مع زيادة مسافة الفصل من

(2.5 cm) إلى (8.5 cm). كذلك، تشير الحدة، الشدة القوية والعرض الضيق لذروة الحيود السائدة إلى التبلور العالي لـ (ZnO NSs) المحضرة. كشفت أطيف (PL) لـ (ZnO NSs) عن انبعاث واسع من المستوي العميق لجميع العينات المحضرة. قد توفر (ZnO NSs) المنماة بتقنية (TCVD) تطبيقات محتملة في الخلايا الكهروضوئية النانوية واجهزة الكواشف الضوئية النانوية.

الكلمات المفتاحية: الترسيب البخاري الكيميائي الحراري، وأوكسيد الخارصين، المسافة بين بودقة التبخير والركيزة، الخواص البصرية والتركيبية.

1. المقدمة

اكتسبت التراكيب النانوية المتنوعة (الجسيمات النانوية، الأغشية النانوية، الاسلاك النانوية، القضبان النانوية، الأنابيب النانوية، الابر النانوية، الاحزمة النانوية) لمادة أوكسيد الخارصين (ZnO) اهتمامات بحثية واسعة النطاق بسبب خصائصها الفيزيائية والكيميائية الفريدة من نوعها والطلب الكبيرة عليها من مختلف الصناعات الإلكترونية والإلكترونيات الضوئية (Optoelectronics) [1, 2]. ان (ZnO) شبه الموصل يعتبر من المواد متعددة الوظائف وذلك بسبب امتلاكه فجوة طاقة مباشرة كبيرة (~3.37 eV) عند درجة حرارة (300 K) وطاقة ربط إكسبتون كبيرة تبلغ (60 meV). تعمل طاقة ربط الإكسبتون الكبيرة على خفض طاقة العتبة لليزر الأشعة فوق البنفسجية وبالتالي تضمن كفاءة انبعاث عالية عند درجة حرارة الغرفة [3]. بالإضافة لكونه، يمتلك استقرارية كيميائية وحرارية ممتازة، ووجود تناظر النقطة المحورية (Symmetry of focal point) [4]، توصيلية من النوع السالب (n-type) والنتيجة من عيوبه الفطرية (فراغات ذرات الأوكسجين (V_o))، المواقع البينية لذرات الخارصين ((Zn_i)) [3]، نفاذية ضوئية عالية ضمن منطقة الضوء المرئي، مقاومة (مقاومة نوعية) كهربائية منخفضة وذلك من خلال اجراء عملية تطعيم مناسبة بالعناصر المعدنية من المجموعة الثالثة (B, Al, Ga, In)، وبذلك تكون مادة (ZnO) مناسبة كاقطاب كهربائية موصلة شفافة للعديد من التطبيقات كاجهزة العرض، المتحسسات والخلايا الكهروضوئية (Photovoltaics) [3]. كذلك، إمكانية تطعيمه (ZnO) بأكثر من عنصر معدني اثناء عملية تحضيره. على سبيل المثال تمكن (Wang et al. and Ma et al.) [5, 6] من إثبات أن عملية تطعيم مادة (ZnO) بتعاون عنصر (F) مع عناصر من المجموعة الثالثة، سيسهم بشكل أكبر في تحسين التوصيلية الكهربائية لـ (ZnO) مقارنة بعملية التطعيم بعنصر معدني واحد فقط [3, 5, 6]. من ناحية أخرى، يمكن الحصول على توصيلية من النوع الموجب (p-type)، من خلال عملية تطعيمه بعناصر من المجموعة الأولى (Ag, Li, Na, K) والخامسة (N, P, As, Sb) [7-9]. عموماً، ان مادة (ZnO) المثلى الخالية من الشوائب (Defect-free)، هي مادة عازلة. نظراً لامتلاكه هذه المميزات الفريدة من نوعها، تم توظيفه بشكل فعال في العديد من التطبيقات الهامة وعلى سبيل المثال تطبيقات تخزين البيانات (Data storage applications) [1]، ثنائيات المفرق المتباين (Heterojunctions diodes) [10, 11]، المفاتيح البصرية (Optical switching) [12]، الشاشات البلورية السائلة ((Liquid crystal displays (LCD)) [13]، الخلايا الشمسية (Solar cells) [14]، كواشف الأشعة فوق

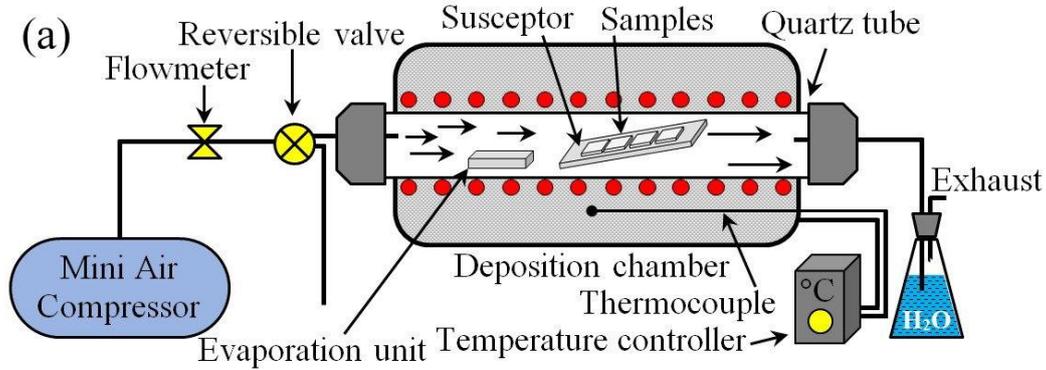
البنفسجية (UV photodetectors) [15]، متحسسات الغاز (Gas sensing) [16]، الثنائيات الباعثة للضوء (Light emitting diodes (LED) [17]، الأقطاب الأمامية في الخلايا الشمسية الضوئية [18]، الإلكترونيات المحورية (Spintronics) [19]، التطبيقات الإلكترونية كترانزستورات [20, 21].

على مدى السنوات القليلة الماضية ظهرت تقنيات متعددة لتصنيع أنظمة المواد النانوية منخفضة الأبعاد (Low dimensional nanomaterial systems) [18, 22-26]، ومنها تقنية الترسيب البخاري الكيميائي الحرارية (Thermal chemical vapor deposition (TCVD) [27-30]. تتطلب هذه التقنيات أجهزة إلكترونية ومعدات ميكانيكية معقدة ومكلفة جداً (أجهزة التفريغ وأجهزة قياس الضغط والسمك وأجهزة دمج الغازات ومنظومات التبريد، الخ)، لتحقيق نمو أكاسيد المعادن النانوية المختلفة.

إن تقنية (TCVD) تعمل عادة عند الضغط المنخفض (10^{-2} Torr) وذلك من خلال استخدام الخارصين النقي بوضعه ببودقة التبخير بداخل انبوبة الكوارتز على مسافة ثابتة من الركائز، كمصدر معدني لنمو التراكيب النانوية لأوكسيد الخارصين عند درجات حرارة عالية (> 700 °C) [27-29]. ان استخدام درجات الحرارة العالية في عملية تحضير المواد النانوية قد يسبب الكثير من العيوب والتقيود، وعلى سبيل المثال خلق شوائب في المواد المحضرة، استخدام أنواع محددة من الركائز فقط، ويجب استخدام بيئة مفرغة من الهواء. على النقيض من ذلك، تم في الدراسة الحالية استخدام مسحوق ثنائي هيدرات خلات الخارصين [Zn acetate dihydrate, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]، كمصدر لعنصر الخارصين من خلال وضعه ببودقة التبخير بداخل انبوبة الكوارتز على مسافة متغيرة من الركائز لنمو التراكيب النانوية لأوكسيد الخارصين باستخدام تقنية (TCVD) عند الضغط الجوي. ان استبدال السلائف (عنصر الخارصين النقي او اوكسيد الخارصين) بثنائي هيدرات خلات الخارصين في هذا النوع من المنظومات (TCVD) تم لأول مرة في هذه الدراسة على حد علمنا [27-29, 31]. ان هذا الاجراء ادى الى انخفاض درجة حرارة النمو بشكل ملحوظ والاستغناء عن اجهزة التفريغ ذات التكلفة العالية والتي تكون مهمة جداً في حالة استخدام الخارصين النقي في عملية تكوين البنى النانوية لـ (ZnO). يمكن ان يسهم هذا الإجراء بشكل فعال في عملية تصنيع مختلف الاكاسيد المعدنية ذات الابعاد المنخفضة (صفيرية الابعاد (0D)، احادية الابعاد (1D)، وثنائية الابعاد (2D))، وذلك عبر استخدام الخلات المعدنية (السلائف) ذات درجات الانصهار الواطئة مقارنة بالمواد المعدنية. عموماً، هناك آليتان أساسيتان تستخدمان عادة في عملية نمو مختلف التراكيب النانوية وهما: (I) الية بخار- صلب (Vapor-Solid (VS) mechanism) [27-29]، و (II) الية بخار - سائل - صلب (Vapor-liquid-solid (VLS) mechanism). في الالية الاولى (VS) لا يتم استخدام المعادن (Au, Fe, Al, In, Sn, Ag, etc.) كمحفزات معدنية لنمو المواد النانوية ذات الاشكال الهندسية التالية (Nanowires, Nanoneedles, Nanorods, etc.). اما في الالية الثانية (VLS) يتم استخدام المحفزات المعدنية [32-35]، وذلك للتحكم بموقع النمو بشكل اكبر وللسيطرة على الكثافة والابعاد الهندسية (القطر) للمواد النانوية. لكن غالباً ما تبقى المحفزات المعدنية في نهاية أطراف الأسلاك النانوية، والتي يمكن أن تمنع الاتصال الجيد بين الأسلاك النانوية ومواد الاقطاب الكهربائية في عملية تصنيع الأجهزة الإلكترونية [29]. ان دراسة تأثير تغيير المسافة الفاصلة بين بودقة التبخير والركائز الزجاجية على الخواص الفيزيائية للتراكيب النانوية لأوكسيد الخارصين والمحضرة بتقنية (TCVD)، لم يتم إجراؤها لحد الان حسب علمنا. وبناءً على ذلك، تم في هذه الدراسة التحقيق في اعتمادية السمات البصرية والتركيبية لـ (ZnO NSs) والمحضرة بتقنية (TCVD) عند الضغط الجوي على المسافة الفاصلة بين بودقة التبخير والركائز الزجاجية (2.5, 4.5, 6.5 and 8.5 cm). كذلك تم في هذه الدراسة لأول مرة استخدام مسحوق ثنائي هيدرات خلات الخارصين كمصدر لعنصر الخارصين في عملية التفاعل الكيميائي بدلاً من الخارصين النقي [27] او اوكسيد الخارصين [29] لنمو التراكيب النانوية لـ (ZnO)، بتقنية (TCVD) عند الضغط الجوي.

2. التقنية العملية

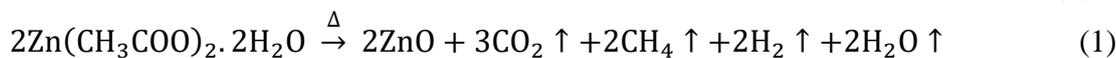
لاول مرة تم في هذه الدراسة تحضير تراكيب نانوية لمادة (ZnO) بتقنية (TCVD) عند الضغط الجوي على ارضيات من الزجاج المختبري (25 mm×18 mm×1 mm)، ولمسافات مختلفة بين بودقة التبخير والركائز الزجاجية (2.5, 4.5, 6.5 and 8.5 cm). الشكل (1) يوضح منظومة الترسيب البخاري الكيميائي الحرارية مع اهم الاجزاء الرئيسية التي تتكون منها. قبل اجراء عملية النمو يتم تنظيف الركائز الزجاجية بشكل جيد بخطوات متسلسلة للتخلص من اية مواد عالقة فيها (دهون، شحوم، أتربة، الخ) وذلك بغسلها بمحلول الأسيتون (Acetone, C₃H₆O)، الايزوبروبانول (Isopropyl alcohol (IPA), C₃H₈O)، واخيراً بالماء اللا أيوني (Deionized (DI) water) لمدة (10 min) لكل خطوة، باستخدام تقنية التنظيف بالموجات فوق الصوتية (Ultrasonic cleaning technique). أخيراً، يتم تجفيفها باستخدام مضخة حرارية عن طريق نفخ الهواء الساخن ومن ثم تخزين في حاوية زجاجية. لغرض تحضير عينات الدراسة تحت مسافات مختلفة بين بودقة التبخير وحامل الركائز، تم اتباع مجموعة من الخطوات العملية وذلك لغرض تحديد تأثير المسافة الفاصلة على نمو (ZnO NSs). ان تحديد تأثير المسافة الفاصلة في هذا النوع من المنظومات تم للمرة الاولى داخل مختبرنا.



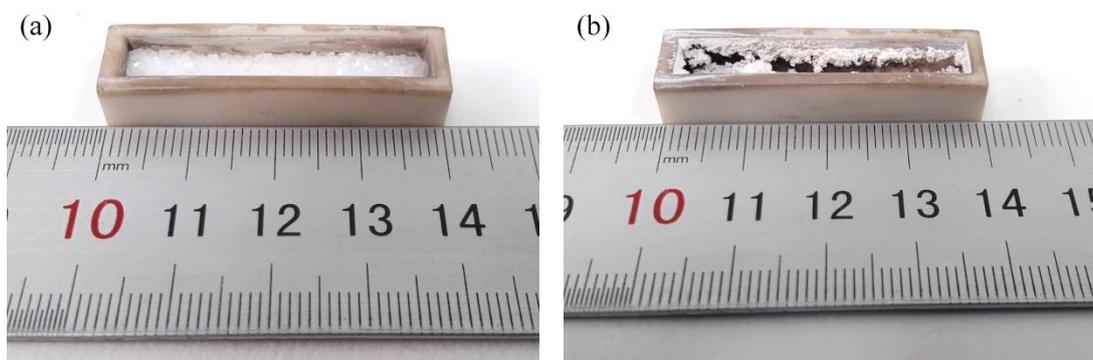
الشكل (1): (a) رسم تخطيطي لمنظومة (TCVD). (b) صورة رقمية للمنظومة مع اهم الأجزاء التي تتكون منها.

قبل البدء بعملية النمو يتم تثبيت الركائز الزجاجية على حامل الركائز المصنوع من مادة الفولاذ المقاوم للصدأ. يكون حامل العينات بشكل مائل وبزاوية مقدارها ($\sim 14^\circ$) وذلك لمراعاة سمك الطبقة الحدودية (Boundary layer thickness)، ولزيادة سرعة الغاز الخطية الى نقطة لا يحدث فيها اضطراب للغاز للحصول على معدل نمو ثابت للتراكيب النانوية لأوكسيد الخارصين [36]. بعدها يتم ادخال حامل الركائز داخل حجرة النمو على بعد محدد وبمسافة معلومة من بودقة التبخير (2.5, 4.5, 6.5 and 8.5 cm). اما بالنسبة لبودقة التبخير (بودقة مصنوعة من مادة الألومينا بالابعاد الهندسية (4 cm×1 cm))، والتي تحوي على كمية مقاسة

(0.8 gm) من مسحوق ثنائي هيدرات خلات الخارصين (المادة الاساس)، فإنه يتم ادخالها على بعد ثابت (11.5 cm) من فوهة دخول الغاز لجميع عمليات الترسيب. تمت معايرة هذا الموقع بشكل مثالي لكي تتلاءم درجة حرارة النمو المطلوبة (600 ± 2 °C) مع درجة حرارة تبخر المادة الاساس والتي تبلغ (237 °C). الشكل (2) يوضح بوردقة التبخير المستخدمة في العمل الحالي قبل وبعد اجراء عملية التبخير. تعتبر مادة خلات الخارصين مصدراً للخارصين البلوري، والتي تتحلل الى إوكسيد الخارصين عند التسخين ووفقاً للمعادلة الكيميائية رقم (1) [10]:



بعد ذلك نقوم بغلق طرفي انبوبة الكوارتز باستخدام سدادات محكمة الغلق مصنوعة من مادة البراص والتي تم تصميمها وصناعتها في هذه الدراسة خصيصاً لهذا الغرض. بعدها نقوم برفع درجة حرارة حجرة الترسيب إلى درجة حرارة النمو المطلوبة. عند الوصول لدرجة حرارة النمو المطلوبة (600 ± 2 °C) والتي تقابل تقريباً (~ 230 °C) لبوردقة التبخير تكون عندها المادة الاساس جاهزة لعملية الترسيب، وهنا نلاحظ ان المادة الاساس تحولت الى اللون البني وتكون بطور الغليان المصاحب بتصاعد الابخرة. تم قياس درجة حرارة بوردقة التبخير بشكل دقيق جداً، عبر توظيف مقياس حراري يعمل بالأشعة تحت الحمراء (Infrared thermometer, Proskit-MT-4612). في هذا العمل قمنا بالتحكم والسيطرة وقياس درجة الحرارة للفرن الكهربائي من خلال استخدام محول متغير (AC Variac-Zenith (0-270 V)، مسيطر حراري (0-1200 °C, SG-642)، ومتحسس حراري (Thermocouples: K-type (+chromel, -Alumel))، على التوالي. للبدء بعملية النمو نقوم بإدخال الهواء الى حجرة الترسيب عن طريق مضخة هوائية صغيرة بكمية محددة (200 mL/min)، يتم السيطرة عليها بشكل دقيق جداً من خلال منظم التدفق الكتلي (Mass flow controller (MFC))، ولمدة (10 min). يعمل الهواء كغاز حامل لنقل البخار إلى اسطح العينات الزجاجية وكمفاعل في عملية الأكسدة. عند الانتهاء من زمن النمو نقوم بايقاف تدفق الغاز وترك العينات لمدة (20 min)، تحت التسخين لضمان الحصول على عملية الاكسدة. بعد الانتهاء من عملية الاكسدة يتم ترك المنظومة لتبرد بشكل طبيعي وصولاً الى درجة حرارة الغرفة، وبعدها يتم إخراج هذه العينات من حجرة الترسيب ويتم وضعها داخل حافظات ومن ثم يتم حفظها داخل حاوية زجاجية لمنع عملية تلوثها بالملوثات الخارجية. ان آلية النمو المستخدمة في هذه العمل هي آلية (VS mechanism)، إذ يتكثف ويتأكسد بخار المعدن على سطح الركيزة مباشرة و يعمل المعدن كمحفز ذاتي لنمو البنى النانوية.



الشكل (2): صور رقمية لبوردقة التبخير (a) قبل و (b) بعد عملية التبخير.

أن النماذج المحضرة كانت ذات أسماك مختلفة وذلك لأختلاف موقع الحامل للركائز من بوردقة التبخير. ان السمك للعينات المحضرة عند المسافات الفاصلة 2.5 cm، 4.5 cm، 6.5 cm و 8.5 cm يساوي 436 nm، 634 nm، 158 nm و 118 nm، على التوالي. تم ايجاد سمك المادة المنمأة (Thickness (t)) باستخدام الطريقة الوزنية عبر توظيف ميزان الكتروني رقمي عالي الدقة (Germany, Sartorius (10^{-4} gm))، وبتطبيق المعادلة رقم (2) [37]:

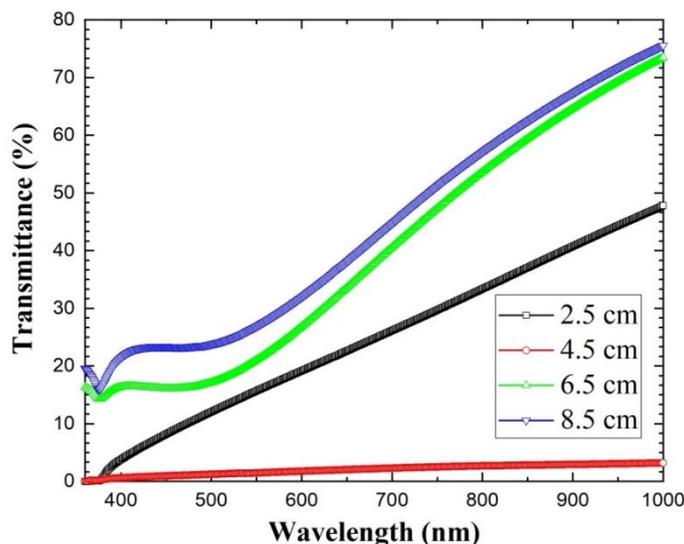
$$t \text{ (cm)} = \frac{\Delta m \text{ (gm)}}{A \text{ (cm}^2) \rho \text{ (gm/cm}^3)} \quad (2)$$

إذ ان $\Delta m = (m_2 - m_1)$ تمثل فرق الكتلة بين كتلة الركييزة بعد الترسيب (m_2) وقبله (m_1). (A) مساحة المادة المرسبة و (ρ) كثافة المادة المرسبة والتي تبلغ (5.61 gm/cm^3).

القياسات البصرية للنماذج المحضرة (ZnO NSs/Glass) اشتملت على قياس اطيف النفاذية (Transmittance (T%)) والأمتصاصية (Absorbance) باستخدام مقياس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي (UV-Visible Spectrophotometer (Shimadzu, UV1800)) ذي الحزمتين، مع وضع ركييزة زجاجية خالية من المادة المرسبة في مسار الحزمة المرجعية. أما الخواص التركيبية للنماذج المحضرة فقد تمت دراستها بتقنية حيود الأشعة السينية (X-ray Diffractometer (XRD 6000/7000; Shimadzu)). كذلك، تم إجراء قياسات اللعان الضوئي (Photoluminescence (PL)) ضمن مدى الأطوال الموجية (250 – 900 nm) باستخدام مقياس طيف اللعان (Luminescence spectrometer, PerkinElmer-L555) والذي يعتمد على مصباح الزينون (Xenon lamp) كمصدر للتهييج (الإثارة) وان الطول الموجي المستخدم للتهييج يساوي (320 nm). تم إجراء جميع القياسات على العينات المحضرة عند درجة حرارة الغرفة.

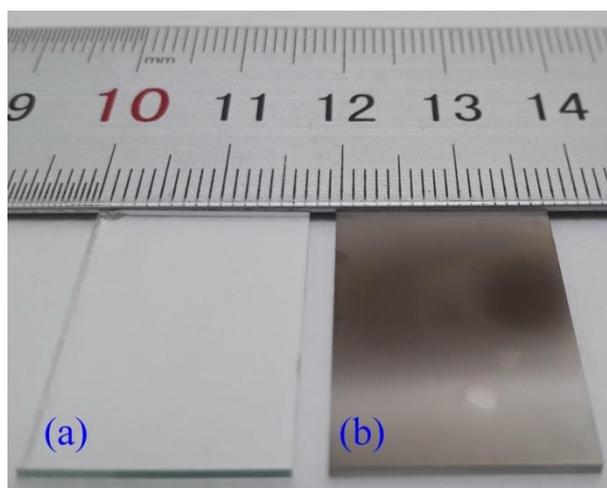
3. النتائج والمناقشة

ان تقنية التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي (UV-Visible spectroscopy)، هي عملية تحليل لفهم الطبيعة البصرية للتركييب النانوية المنماة. الشكل (3) يوضح أطيف النفاذية البصرية لـ (ZnO NSs) المحضرة عند مسافات مختلفة بين بودقة التبخير والركائز الزجاجية (2.5, 4.5, 6.5 and 8.5 cm)، بتقنية (TCVD). ان سمك المادة المرسبة للعينات المحضرة عند المسافات الفاصلة 2.5 cm، 4.5 cm، 6.5 cm و 8.5 cm يساوي 634 nm، 436 nm، 158 nm و 118 nm، على التوالي. يتضح من الشكل (3) ان قيم النفاذية البصرية للعينات المحضرة تعتمد بشكل كبير على المسافة الفاصلة بين بودقة التبخير والركائز الزجاجية وكذلك على سمك العينات المحضرة. عموماً، أظهرت جميع العينات المحضرة نفاذية بصرية منخفضة للضوء المرئي (400-700 nm). ان قيم النفاذية البصرية للتركييب النانوية تعتمد على عدة عوامل منها سمك المادة المرسبة، نقص ذرات الأوكسجين، مراكز الشوائب وخشونة السطح [38]. وبالتالي، يمكن أن يعزى انخفاض قيم النفاذية البصرية إلى عملية تشتت الضوء عند السطح الخشن للتركييب النانوية المنماة [38, 39]. ان العينات المحضرة عند المسافة الفاصلة (4.5 cm) أظهرت نفاذية بصرية قليلة جداً مقارنة بالعينات الأخرى، ويمكن ان يعزى هذا الى قيمة السمك الكبيرة (634 nm) للمادة المرسبة لهذه النماذج والى عملية تشتت الضوء الناتجة عن كل من الحبيبات والحدود الحبيبية [39, 40]. كذلك لاحظنا زيادة قيمة النفاذية مع زيادة المسافة الفاصلة بين بودقة التبخير والركائز الزجاجية. ان هذه الزيادة يمكن ان تعزى الى انخفاض قيمة السمك للعينات المحضرة مع زيادة المسافة الفاصلة بين بودقة التبخير والركائز الزجاجية [39]. وبناء على ذلك، تعتبر المسافة الفاصلة بين بودقة التبخير والركائز الزجاجية من المعلمات الهامة للتحكم في الخواص البصرية للعينات المحضرة. كذلك، لوحظ امتصاص حاد (حافة الأمتصاص الأساسية) في منطقة الأشعة فوق البنفسجية (~380 nm)، وذلك بسبب تهييج الالكترونات من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل (الانتقال من الحزمة إلى الحزمة) [41]. ان حافة الأمتصاص الأساسية (Fundamental absorption edge) تستخدم عادة لتحديد قيمة فجوة الطاقة البصرية (E_g) [42].



الشكل (3): أطيف النفاذية البصرية لـ (ZnO NSs) المحضرة عند مسافات مختلفة بين بودقة التبخير والركائز الزجاجية.

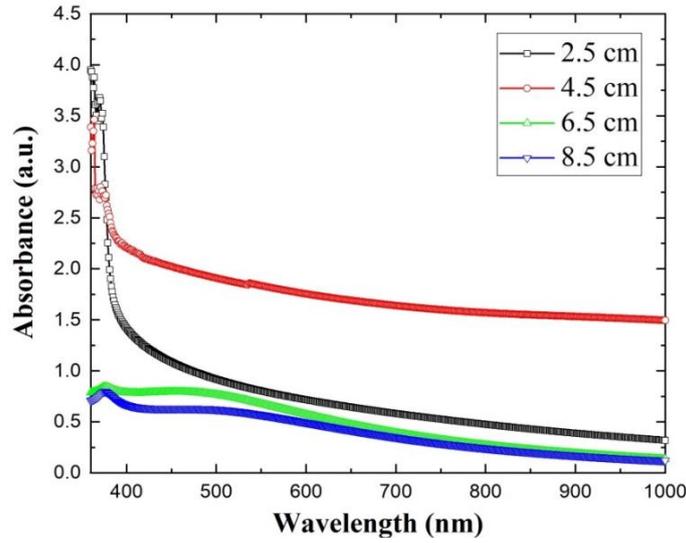
الشكل (4) يظهر صورة رقمية لسطح الركائز الزجاجية قبل وبعد عملية نمو التراكيب النانوية لأوكسيد الخارصين. من ملاحظة تغير اللون (الصبغة) لسطح الركائز الزجاجية بعد عملية النمو يمكن ان نمتلك مؤشر اتصال بصري واضح على نجاح عملية نمو (توليف) التراكيب النانوية لأوكسيد الخارصين. ان هذه الصبغة الداكنة التي تمت ملاحظتها الشكل (4b) على سطح الركائز الزجاجية في الدراسة الحالية تتفق مع ما تمت ملاحظته من قبل بعض المجاميع البحثية في عملية تحضير الأسلاك او القضبان النانوية لأوكسيد الخارصين [27, 28]. حيث اكدت هذه المجاميع البحثية في دراستها ان نجاح عملية نمو الأسلاك او القضبان النانوية لأوكسيد الخارصين سيكون مصاحباً بتغير لون سطح الركائز بشكل يمكن ملاحظته بالعين المجردة، وعادة ما تكون هذه الصبغة بلون داكن. ان سبب ظهور مثل هذه الصبغات الداكنة على سطح الركائز يحتاج الى مزيد من الدراسة البحثية [35].



الشكل (4): صورة رقمية لسطح الركائز الزجاجية (a) قبل و (b) بعد عملية نمو التراكيب النانوية لأوكسيد الخارصين.

الشكل (5) يعرض أطيف الامتصاص البصرية لـ (ZnO NSs) المحضرة عند مسافات مختلفة بين بودقة التبخير والركائز الزجاجية. اظهرت أطيف الامتصاص البصرية أن العينات المحضرة تمتلك امتصاصاً بصرياً جيداً في المنطقة المرئية وامتصاص كبير للأشعة فوق البنفسجية مع ذروة امتصاص تتركز عند حوالي (366 nm). تشير خصائص الامتصاص القوية في منطقة

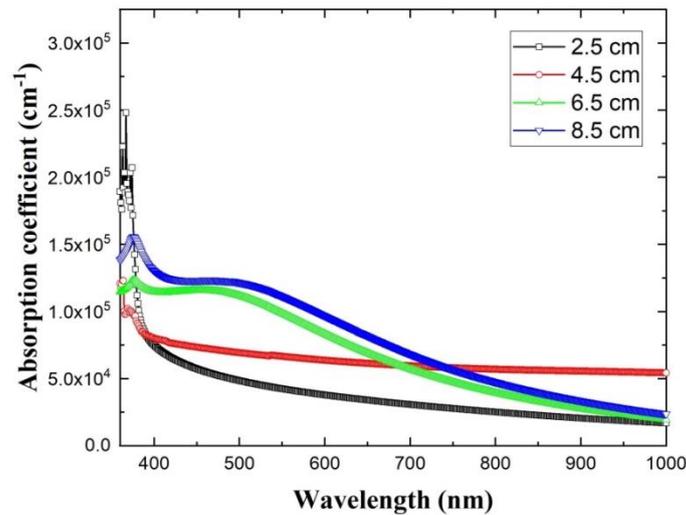
الأشعة فوق البنفسجية للعينات المحضرة عند مسافة فاصلة (≤ 4.5 cm) إلى أنها مناسبة بشكل كبير لتطبيقات الكشف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية (UV Photodetector applications) [43].



الشكل (5): أطيف الامتصاص البصرية لـ (ZnO NSs) المحضرة عند مسافات مختلفة بين بودقة التبخير والركائز الزجاجية. الشكل (6) يصور أطيف معامل الامتصاص لـ (ZnO NSs) المحضرة عند مسافات مختلفة بين بودقة التبخير والركائز الزجاجية. باستخدام أطيف النفاذية البصرية المقاسة تم حساب معامل الامتصاص (α) من خلال قانون بير-لامبرت (Beer-Lambert law) والذي يعبر عنه بالمعادلة رقم (3) [44, 45].

$$\alpha (\text{cm}^{-1}) = -\frac{\ln(T)}{t}, \quad (3)$$

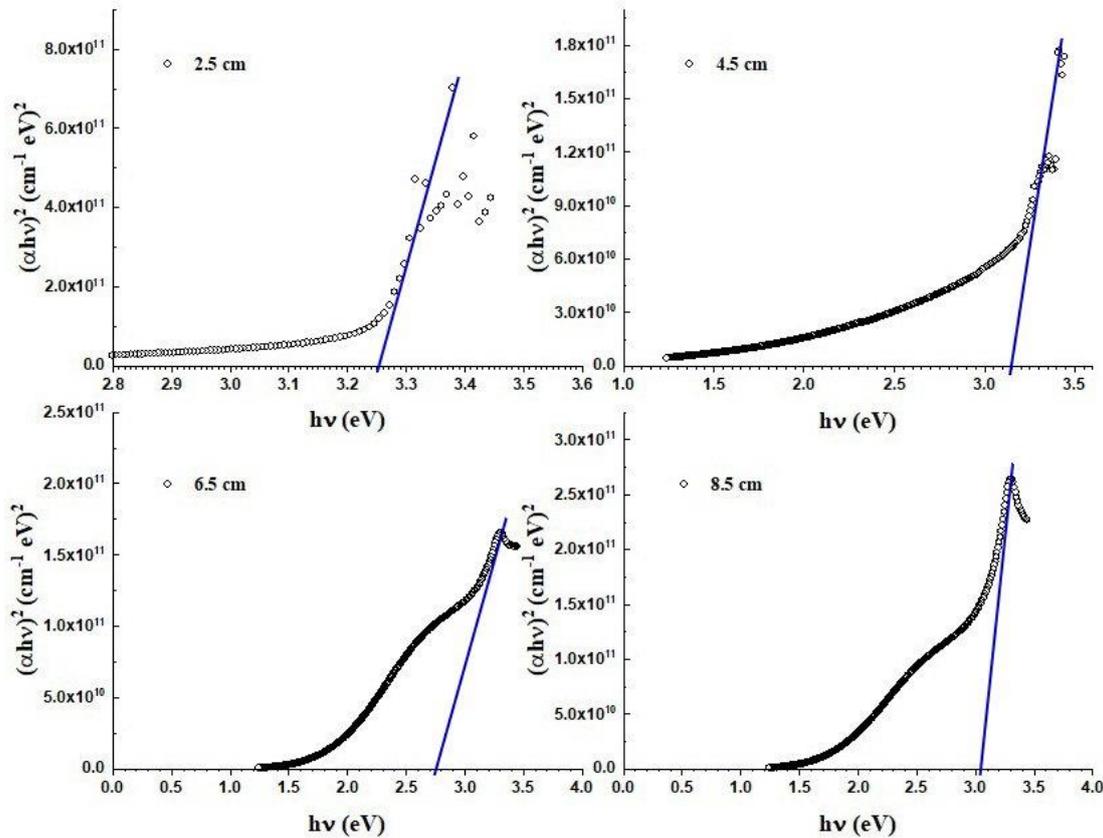
إذ ان $[T=(T\%/100)]$ تمثل النفاذية البصرية المقاسة للمادة المرسبة و (t) سمك المادة المرسبة. ان تحديد قيمة (α) تساعد على معرفة طبيعة الانتقالات الألكترونية فإذا كانت قيمته كبيرة بمقدار ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$)، فذلك يدل على احتمالية حدوث انتقال الكتروني مباشر. أما إذا كانت قيمته بمقدار ($\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$)، فذلك يشير الى حدوث انتقال الكتروني غير مباشر [46]، وكذلك فان قيمة معامل الامتصاص تدل على قابلية المادة لامتصاص طاقة الاشعاع الساقطة. نلاحظ من الشكل (6) أن معامل الامتصاص ولجميع المسافات يمتلك قيمة أكبر من (10^4 cm^{-1}) في مدى الطاقات العالية، مما يرجح حدوث انتقالات الكترونية مباشرة.



الشكل (6): أطيف معامل الامتصاص لـ (ZnO NSs) المحضرة عند مسافات مختلفة بين بودقة التبخير والركائز الزجاجية. الشكل (7) يبين العلاقة بين ($\alpha h\nu$) و ($h\nu$) للعينات المحضرة عند مسافات مختلفة بين بودقة التبخير والركائز الزجاجية. لوحظ من الشكل (7) زحف حافة الامتصاص الأساسية باتجاه الطاقات الواطئة (الأطوال الموجية الكبيرة) مع زيادة المسافة الفاصلة.

هذا السلوك يمثل مؤشراً واضحاً للقدرة الجيدة على التحكم بقيمة فجوة الطاقة البصرية لمادة (ZnO) باستخدام تقنية (TCVD). أن حافة الامتصاص الأساسية في مواد اشباه الموصلات تمثل الزيادة السريعة في عملية الامتصاص عندما تصبح طاقة الإشعاع الساقط (المتص) مساوية أو اكبر من قيمة فجوة الطاقة للمادة شبه الموصلة ($h\nu \geq E_g$)، وهي سمة مشتركة لجميع المواد شبه الموصلة، ففي المواد البلورية تمثل حافة الامتصاص أقل فرق بالطاقة بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في حزمة التوصيل، اذ تكون شديدة الانحدار (حادّة) في المواد شبه الموصلة أحادية التبلور وتكون اقل حدة في المواد شبه الموصلة متعددة التبلور [47]، وفي بعض المواد قد لا تظهر حافة الامتصاص عند قيمة فجوة الطاقة. ان قيمة فجوة الطاقة البصرية للعينات المحضرة في منطقة الامتصاص العالية يمكن حسابها من خلال علاقة توك (Tauc's relation) والتي تعطى بالمعادلة رقم (4) [49, 48].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n, \quad (4)$$
 إذ ان ($h=6.626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s}$) ثابت بلانك، (ν) تردد فوتون الضوء الساقط، (A) ثابت يعتمد على قيمتي الكتلة الفعالة لحاملات الشحنة (m_e^* and m_h^*) [48] وله قيم تتراوح ما بين (1×10^5 to $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$). الأس (n) يعتمد على طبيعة الانتقالات الالكترونية السائدة ويمكن ان يأخذ قيم مختلفة. للانتقالات الألكترونية المباشرة المسموحة والمباشرة الممنوعة، قيمة n تساوي ($1/2$) و ($3/2$) على التوالي. في حين ان للانتقالات الألكترونية غير المباشرة المسموحة وغير المباشرة الممنوعة، قيمة n تساوي (2) و (3) على التوالي [41]. عندما تكون قيمة ($n=1/2$) يكون الانتقال انتقالاً مباشراً مسموحاً وتقدم البيانات افضل منحنى خطي في منطقة حافة الامتصاص والتي تبين الانتقالات المباشرة من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل في مادة (ZnO) [41]. ان قيم فجوة الطاقة البصرية للنماذج المحضرة تم الحصول عليها من رسم $(\alpha h\nu)^2$ مقابل ($h\nu$)، وذلك عبر استقراء خط مستقيم (الخط الازرق بالشكل 7) من الجزء الخطي لحافة الامتصاص. من المعروف أن قيمة فجوة الطاقة لمادة (ZnO) حساسة جداً لأي تغيرات صغيرة في تركيز الحاملات وترتيب الحدود الحبيبية [41]. ان قيمة (E_g) للعينات المحضرة عند المسافات 6.5 cm، 4.5 cm، 2.5 cm و 8.5 cm تساوي 2.75 eV، 3.15 eV، 3.25 eV و 3.05 eV، على التوالي (الجدول 1).



الشكل (7): العلاقة بين $(\alpha h\nu)^2$ و ($h\nu$) لـ (ZnO NSs) المحضرة عند مسافات مختلفة بين بودقة التبخير والركائز الزجاجية.

لوحظ ان قيمة فجوة الطاقة البصرية للنماذج المحضرة انخفضت من (3.25 eV) الى (3.05 eV) مع زيادة المسافة الفاصلة من (2.5 cm) الى (8.5 cm)، على التوالي. ان الازاحة لقيمة فجوة الطاقة البصرية نحو الطاقات الواطئة (الجدول 1) يعكس سلوك الازاحة الحمراء (Red-shift). بشكل عام، هناك نوعان من الآليات السائدة التي تؤثر على قيمة فجوة الطاقة البصرية (1) تأثير بيرستين- موس (Burstein-Moss effect) [50] و (2) ظاهرة انكماش فجوة الطاقة (Energy gap shrinkage phenomenon) [51]. إن انخفاض قيمة فجوة الطاقة البصرية مع زيادة المسافة الفاصلة يمكن أن يعزى الى تغيير ترتيب الحدود الحبيبية اثناء عملية نمو التراكيب النانوية لأوكسيد الخارصين [40, 41].

الشكل (8) يظهر أنماط حيود الأشعة السينية لـ (ZnO NSs) المحضرة عند مسافات مختلفة بين بودقة التبخير والركائز الزجاجية. ان تقنية حيود الاشعة السينية تعتبر تقنية تحليلية سريعة تستخدم بشكل أساس لتحديد الأطوار البلورية للمواد المختلفة ويمكن أن توفر معلومات عن أبعاد وحدة الخلية، وتستخدم أيضاً للحصول على معلومات دقيقة عن البنية البلورية للمادة وتحتاج لمدة اقل من (20 min) للتعرف على اية مادة غير معروفة. من الشكل (8) يمكن رؤية ان جميع النماذج أظهرت ذروة بارزة سائدة باتجاه (002) وتقع عند (2θ) تساوي (34.5019°)، (34.4312°)، (34.5100°) و (34.4703°) للنماذج المحضرة عند مسافة فاصلة تبلغ (2.5 cm)، (4.5 cm)، (6.5 cm) و (8.5 cm)، على التوالي. بالاضافة الى ذلك، أظهرت قياسات تقنية (XRD) ان النماذج المحضرة تمتلك خمس ذروات اخرى ذات شدة ضئيلة وتقع عند (2θ) تساوي (31.70°)، (36.25°)، (47.50°)، (62.90°) و (72.50°) والتي تتطابق مع المستويات البلورية (100)، (101)، (102)، (103) و (004)، على التوالي. ان هذا يشير بوضوح الى ان جميع النماذج المحضرة تمتلك تركيباً متعدد التبلور (Polycrystalline)، ببنية سداسية (Hexagonal) من النوع (Wurtzite) وباتجاه سائد هو (002). ان هذا الاتجاه هو الأسرع في النمو لكونه يمثل اتجاه الترسيب عادة [52]. كذلك، تشير الشدة العالية للذروة (002) إلى أن الحبيبات (Grains) موجهة بشكل قوي على طول المحور c- (c-axis) العمودي على مستوى الركيزة [53, 54]. لوحظ أيضاً من الشكل (8) عدم وجود أي اطوار لعناصر أخرى (شوائب) في أنماط حيود الاشعة السينية المسجلة، مما يشير بوضوح الى النقاوة العالية للمواد المنماة باستخدام هذه التقنية. إن معرفة المعلمات التركيبية الخاصة بأية مادة والمستخلصة من طيف تقنية (XRD) يعد أمراً مهماً في تفسير الكثير من الخواص الفيزيائية للمادة المنماة. وبناء على ذلك، تم حساب معدل حجم البلوريات (D)، كثافة الانخلاعات (δ)، مطاوعة الشبكة (ε)، وثابت الشبكة (c) لـ (ZnO NSs) المحضرة عند مسافات مختلفة بين بودقة التبخير والركائز الزجاجية باستخدام المعادلات (5-8)، على التوالي [11, 55].

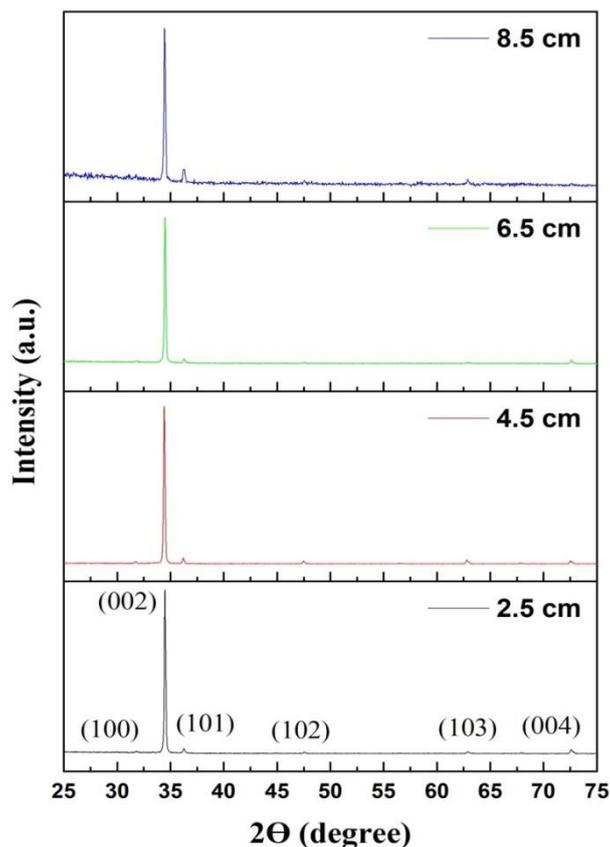
$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (6)$$

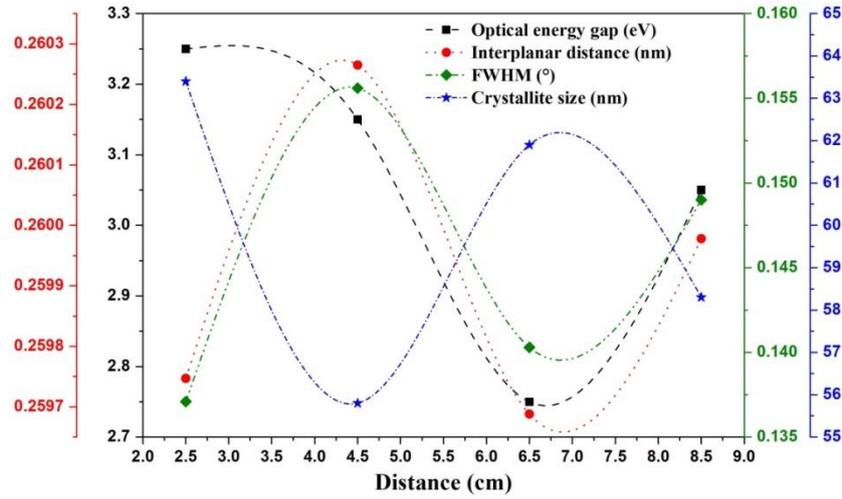
$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (7)$$

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (8)$$

حيث ان (λ=1.5406 Å) تمثل الطول الموجي للأشعة السينية الساقطة، (β) العرض الكامل عند منتصف القيمة العظمى لذروة الحيود (Full width at half-maximum (FWHM)) والمقاسة بالزوايا النصف قطرية، (θ) تشير الى زاوية حيود براك (زاوية سقوط الأشعة السينية)، (d) تعني المسافة البينية بين المستويات البلورية و (hkl) هي معاملات ميلر (h=k=0 and l=2).



الشكل (8): أنماط حيود الأشعة السينية لـ (ZnO NSs) المحضرة عند مسافات مختلفة بين بودقة التبخير والركائز الزجاجية. أن العديد من المجموعات البحثية [11, 56, 57] صرحت أن المواد البلورية التي تملك حجم البلوريات الأكبر (الجدول 1) ستمتلك تبلوراً جيداً وذلك بسبب الأنخفاض في حدود الحبيبات (Grain-boundaries)، وبالتالي سيتولد عدد قليل من العيوب ثنائية الأبعاد (2D defects) في المواد ذات البنية النانوية. أن حدود الحبيبات هي عبارة عن عيوب ثنائية الأبعاد. أن كثافة الانخلاعات (δ) هي عدد خطوط الانخلاعات لوحدة الحجم الموجودة في العينات المحضرة. تشير القيم الضئيلة لكثافة الانخلاعات (الجدول 1) للعينات المحضرة إلى وجود عدد قليل جداً من العيوب في التراكيب النانوية المنمأة لـ (ZnO). كذلك، فأن مطاوعة الشبكة (ε) تحدث بسبب عدم التطابق (mismatch) بين الأرضية الزجاجية وطبقة المادة المنمأة [58]. إن القيمة المنخفضة لـ (ε) المحسوبة للعينات المحضرة تشير بوضوح إلى قيمة ضئيلة جداً لعدم تطابق الشبكة بين طبقة (ZnO) المنمأة والركيزة الزجاجية. الشكل (9) يظهر تباين قيم فجوة الطاقة البصرية، المسافة البينية بين المستويات البلورية، العرض الكامل عند منتصف القيمة العظمى لذروة الحيود ومعدل حجم البلوريات مقابل المسافة الفاصلة بين بودقة التبخير والركائز الزجاجية. في الجدول (1) أدرجت قيم المسافة البينية بين المستويات البلورية، العرض الكامل عند منتصف القيمة العظمى لذروة الحيود، زوايا الحيود، معدل حجم البلوريات، كثافة الانخلاعات، مطاوعة الشبكة وثابت الشبكة لـ (ZnO NSs) والتي تم الحصول عليها من تحليلات بيانات تقنية (XRD). بإجراء عملية المطابقة لهذه القيم العملية مع بيانات البطاقات القياسية العالمية (Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS))، وجد أنها تتفق بشكل جيد مع البطاقة القياسية ذات الرقم (JCPDS #036-1451) والعائدة لمادة (ZnO) ذي التركيب السداسي ومن النوع (Wurtzite).



الشكل (9): أرتباط فجوة الطاقة البصرية، المسافة البينية بين المستويات البلورية، FWHM ومعدل حجم البلوريات بالمسافة الفاصلة بين بودقة التبخير والركائز الزجاجية.

علاوة على ذلك، احتسب عامل التشكيل (Texture coefficient (T_C))، باستخدام المعادلة رقم (9) [59] وذلك لتحديد التوجه التفضيلي لمستوى معين داخل البلورة في التراكيب متعددة التبلور، وتم ادراج القيم في الجدول (1). عندما تكون قيمة عامل التشكيل اكبر من الواحد ($T_C > 1$)، يشير ذلك الى ان العدد الاكبر من البلورات يكون موجهاً على طول هذا الاتجاه. بينما القيمة المساوية للواحد ($T_C = 1$)، تدل على ان المادة المنماة تمتلك توجه عشوائي للبلورات [60]، وبالتالي فان تحسن النمو البلوري للمادة مرتبط بقيمة هذا العامل [61].

$$T_C = \frac{I_{(hkl)}/I_{o(hkl)}}{(1/n) \sum I_{(hkl)}/I_{o(hkl)}} \quad (9)$$

إذ ان $I_{(hkl)}$ تشير الى قيمة الشدة المقاسة عمليا للمستوي (hkl)، $I_{o(hkl)}$ تمثل قيمة الشدة القياسية للمستوي المقابل المعطاة بالبطاقة القياسية العالمية ذات الرقم (JCPDS #036-1451) والعائدة لمادة (ZnO)، و (n) هي العدد الكلي للذرات الواضحة في مخطط حيود الاشعة السينية لمادة الدراسة. ان قيمة عامل التشكيل الكبيرة للعينات المحضرة (الجدول 1) تشير الى أن عدداً كبيراً من البلورات موجه على طول الاتجاه (002) الموازي لسطح الركيزة [58].

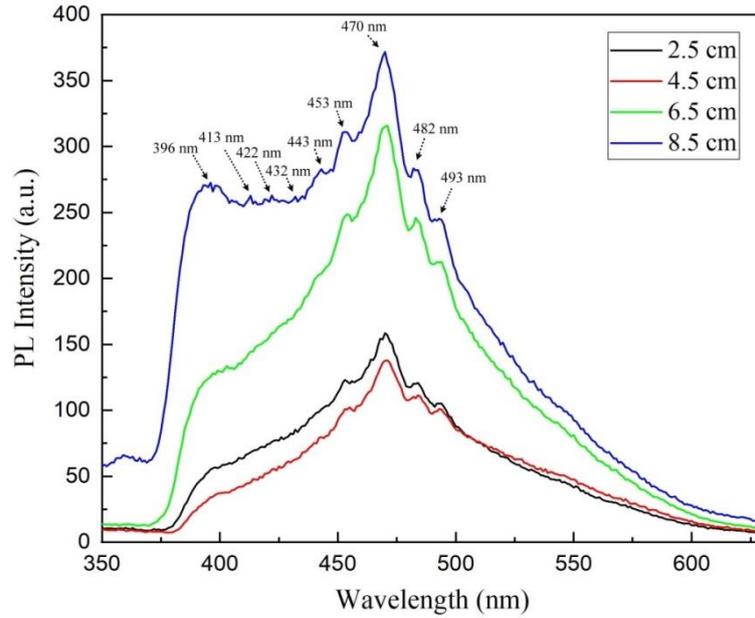
الشكل (10) يظهر أطياف اللعان الضوئي لـ (ZnO NSs) المحضرة عند مسافات مختلفة بين بودقة التبخير والركائز الزجاجية. تساعد دراسة اللعان الضوئي في تشخيص العيوب والشوائب في العينات المحضرة. من الشكل (10) لوحظ أن الأثارة (التهيج) باستخدام الطول الموجي (320 nm) أظهرت بشكل واضح انبعاث المستوي العميق (Deep-level emission) الواسع لجميع العينات المحضرة ضمن مدى الاطوال الموجية (400-600 nm).

الجدول (1): النتائج العملية المستخلصة من قياسات الخواص البصرية والتركيبية لـ (ZnO NSs) المحضرة عند مسافات مختلفة بين بودقة التبخير والركائز الزجاجية.

Sample ID	E_g (eV)	d (nm)	FWHM (°)	2θ (°)	D (nm)	δ (nm ⁻²)	ϵ	T_C	$c_{(002)}$ (Å)
2.5 cm	3.25	0.259747	0.13710	34.5019	63.4	2.49E-04	0.001926	-	5.1949
4.5 cm	3.15	0.260265	0.15560	34.4312	55.8	3.21E-04	0.002191	1.96	5.2053
6.5 cm	2.75	0.259688	0.14030	34.5100	61.9	2.61E-04	0.001971	-	5.1937
8.5 cm	3.05	0.259978	0.14900	34.4703	58.3	2.94E-04	0.002096	2.74	5.1995

بشكل عام، تظهر مادة (ZnO) نوعين أساسيين من الانبعاث [62] وهما أولاً: انبعاث منطقة الأشعة فوق البنفسجية (الانبعاث القريب من حافة الحزمة (Near-band-edge emission (NBE)) [45, 63] والذي يقع ضمن مدى الأطوال الموجية (390-396 nm) ويعزى إلى الانبعاث من الحزمة إلى الحزمة ((band to band emission (BBE)) [62]. ثانياً: انبعاث المنطقة المرئية (الانبعاث من المستوي العميق) والذي يعزى إلى عيوب المستوي العميق (Deep-level defects (DLD)) [62]. إن انبعاث المنطقة المرئية (Visible emission) يمكن أن يقسم إلى ثلاثة أنواع وهي (I) الانبعاث الأزرق (Blue emission) والذي يقع عند (~470 nm) ويعزى إلى العيوب الجوهرية (الفطرية) (Intrinsic defects) مثل المواقع البينية لذرات الأوكسجين والخرصين (Oxygen and Zinc interstitials). (II) الانبعاث الأخضر (Green emission) والذي يقع عند (~540 nm) وينتج عن الشوائب، العيوب التركيبية في البلورات مثل فراغات ذرات الأوكسجين والمواقع البينية لذرات الخارصين. (III) الانبعاث الأحمر (Red emission) والذي يقع عند (~630 nm) وينتج عن المواقع المضادة لذرات الأوكسجين والخرصين (Oxygen and Zinc anti-sites) [45, 63]. عموماً، تمتلك مادة (ZnO) النقية ستة أنواع من العيوب وهي: (1) فراغات ذرات الأوكسجين ((Oxygen vacancies (V_O))، و (2) المواقع البينية لذرات الأوكسجين ((Oxygen interstitials (O_i))، و (3) المواقع المضادة لذرات الأوكسجين (Oxygen anti-sites (Zn_o))، و (4) فراغات ذرات الخارصين ((Zinc vacancies (V_{Zn}))، و (5) المواقع البينية لذرات الخارصين (Zinc interstitials (Zn_i))، و (6) المواقع المضادة لذرات الخارصين ((Zinc anti-sites (O_{Zn})) [62]. إن الانبعاث من المستوي العميق تعتبر مسألة حرجة وهي ليست واضحة التفسير بعد، ولكن من المقبول عموماً أن المواقع البينية لذرات الخارصين و فراغات ذرات الأوكسجين هما المسؤولان المحتملان عن انبعاثات المستوي العميق [62].

يلاحظ من الشكل (10) أن أطياف اللعان الضوئي كانت ذات طبيعة متماثلة واطهرت ذروة قوية تقع عند حوالي (~470 nm) وهي تمثل الانبعاث الأزرق (Blue emission) والذي يعزى إلى العيوب الجوهرية (Intrinsic defects) مثل المواقع البينية لذرات الأوكسجين والخرصين (Oxygen and Zinc interstitials) [63, 64]. إن الانبعاث الأزرق عادة ما يكون شائعاً لجميع الأطوال الموجية المستخدمة في عملية الإثارة، ولكن لمصدر الإثارة ذو الطول الموجي (320 nm or 325 nm) يكون الانبعاث الأزرق بارزاً [63]. كذلك، يتضح من الشكل (10)، أن شدة ذروة المنطقة المرئية وشدة ذروة منطقة الأشعة فوق البنفسجية تعتمد بوضوح على المسافة الفاصلة بين بودقة التبخير والركائز الزجاجية. حيث لوحظت هناك زيادة في شدة اللعان الضوئي مع زيادة المسافة الفاصلة، وهذا يمكن أن يعزى إلى زيادة كثافة العيوب في العينات المحضرة عند مسافة فاصلة (≥ 6.5 cm) [45]. من خلال تحليل أطياف اللعان الضوئي (الشكل 10)، يبدو أن التراكيب النانوية لأوكسيد الخارصين المحضر عند مسافة فاصلة (≥ 6.5 cm) تظهر الحد الأعلى من تراكيز العيوب والتي ترتبط بالزيادة الواضحة في شدة طيف اللعان في المنطقة المرئية. أما التراكيب النانوية لأوكسيد الخارصين المحضر عند مسافة فاصلة (≤ 4.5 cm) تظهر الحد الأدنى من تراكيز العيوب نتيجة للأنخفاض الواضح في شدة طيف اللعان في المنطقة المرئية [45]. وبناء على ذلك، تتوافق نتائج تحليلات اللعان الضوئي مع نتائج تحليلات تقنية (XRD)، التي تمت مناقشتها أعلاه. إن طبيعة سلوك أطياف اللعان الضوئي للعينات المحضرة (الشكل 10) تتفق بشكل جيد مع نتائج باحثين آخرين [45, 63, 64]. تتزايد أهمية دراسة خصائص اللعان الضوئي لمادة (ZnO) في تطبيقات العرض والإضاءة (Display and lighting applications)، وبالتالي فإن تحسينها (زيادة شدة طيف اللعان) في المنطقة المرئية ومنطقة الأشعة فوق البنفسجية عن طريق ضبط معاملات النمو أو عملية التطعيم أصبح محور اهتمام الباحثين بشكل واسع [45].



الشكل (10): أطيف المعان الضوئي لـ (ZnO NSs) المحضرة عند مسافات مختلفة بين بودقة التبخير والركائز الزجاجية.

4. الاستنتاجات

تم بنجاح دراسة تأثير المسافة الفاصلة بين بودقة التبخير والركائز الزجاجية على الخواص البصرية، والتركيبية والمعان الضوئي لتراكيب أكسيد الخارصين النانوية المحضرة بتقنية الترسيب البخاري الكيميائي الحرارية (TCVD) عند الضغط الجوي. كشفت القياسات البصرية ان المسافة الفاصلة لها تأثير ملحوظ على الخواص البصرية للعينات المحضرة. أن زيادة المسافة الفاصلة أدى الى انخفاض قيمة فجوة الطاقة البصرية من (3.25 eV) الى (3.05 eV) والذي يمكن ان يعزى الى تغيير ترتيب الحدود الحبيبية اثناء عملية نمو التراكيب النانوية لأوكسيد الخارصين. أظهرت نتائج تقنية حيود الاشعة السينية ان العينات المحضرة تمتلك تركيباً متعدد التبلور وبتجاه سائد هو (002)، وبدون أي أطوار ثانوية أخرى. كذلك، كشفت بيانات تقنية (XRD) عن زيادة تركيز العيوب ثنائية الأبعاد (2D defects) مع زيادة المسافة الفاصلة. من خلال تحليل أطيف المعان الضوئي، أظهرت العينات المحضرة عند مسافة فاصلة (≥ 6.5 cm) زيادة ملحوظة في شدة المعان الضوئي وذلك نتيجة لزيادة كثافة العيوب. واخيراً، من الممكن التحكم في الخواص البصرية والتركيبية للتراكيب النانوية لأوكسيد الخارصين من خلال تغيير المسافة الفاصلة بين بودقة التبخير والركائز الزجاجية في تقنية (TCVD) عند الضغط الجوي.

5. المصادر

- [1] A. A. Ahmad, A. M. Alsaad, Q. M. Al-Bataineh, M. A. H. Al-Akhras, Z. Albatineh, K. A. Alizy, *et al.*, "Synthesis and characterization of ZnO NPs-doped PMMA-BDK-MR polymer-coated thin films with UV curing for optical data storage applications," *Polymer Bulletin*, vol. 78, pp. 1189-1211, 2021.
- [2] V. Siva, K. Park, M. S. Kim, Y. J. Kim, G. J. Lee, M. J. Kim, *et al.*, "Mapping the structural, electrical, and optical properties of hydrothermally grown phosphorus-doped ZnO nanorods for optoelectronic device applications," *Nanoscale Research Letters*, vol. 14, p. 110, 2019.
- [3] E. Sarica, I. Gunes, I. Akyuz, V. Bilgin, and K. Erturk, "Sol-gel derived ZnO:Sn thin films and fabrication of n-ZnO:Sn/p-Si heterostructure," *Optical Materials*, vol. 118, p. 111283, 2021.
- [4] R. S. Rai and V. Bajpai, "Hydrothermally grown ZnO NSs on Bi-Directional woven carbon fiber and effect of synthesis parameters on morphology," *Ceramics International*, vol. 47, pp. 8208-8217, 2021.

- [5] Y. Wang, J. Song, W. Song, Y. Tian, B. Han, X. Meng, *et al.*, "Effects of thickness on photoelectric properties and perovskite solar cells application of transparent conductive F and Al co-doped ZnO films," *Solar Energy*, vol. 186, pp. 126-135, 2019.
- [6] J. Ma, W. Zhang, J. Lin, Y. Sun, J. Ma, H. Xu, *et al.*, "Theoretical study on group III elements and F co-doped ZnO," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 819, p. 153012, 2020.
- [7] J. C. Fan, K. M. Sreekanth, Z. Xie, S. L. Chang, and K. V. Rao, "p-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices," *Progress in Materials Science*, vol. 58, pp. 874-985, 2013.
- [8] P. Sharma, R. Bhardwaj, A. Kumar, and S. Mukherjee, "Trap assisted charge multiplication enhanced photoresponse of Li-P codoped p-ZnO/n-Si heterojunction ultraviolet photodetectors," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 51, p. 015103, 2018.
- [9] Z. Ye, H. He, and L. Jiang, "Co-doping: an effective strategy for achieving stable p-type ZnO thin films," *Nano Energy*, vol. 52, pp. 527-540, 2018.
- [10] Y. H. Mohammed, "Effect of Deposition Temperature on the Physical Performance of n-ZnO/p-Si Heterojunction," *JOURNAL OF EDUCATION AND SCIENCE*, vol. 29, pp. 118-132, 2020.
- [11] Y. H. Mohammed, "Fabrication of n-MgZnO/p-Si heterojunction diode: Role of magnesium doping," *Superlattices and Microstructures*, vol. 131, pp. 104-116, 2019.
- [12] A. Rahmati and M. Yousefi, "Well Oriented ZnO Nanorods Array: Negative Resistance and Optical Switching," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 643, pp. 870-876, 2017.
- [13] N. Yamamoto, H. Makino, S. Osone, A. Ujihara, T. Ito, H. Hokari, *et al.*, "Development of Ga-doped ZnO transparent electrodes for liquid crystal display panels," *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 4131-4138, 2012.
- [14] S. Faj, J. Steinhauser, S. Nicolay, and C. Ballif, "Polycrystalline ZnO: B grown by LPCVD as TCO for thin film silicon solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 2961-2966, 2010.
- [15] A. Echresh, C. O. Chey, M. Zargar Shoushtari, V. Khranovskyy, O. Nur, and M. Willander, "UV photo-detector based on p-NiO thin film/n-ZnO nanorods heterojunction prepared by a simple process," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 632, pp. 165-171, 2015.
- [16] L. Zhu and W. Zeng, "Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 267, pp. 242-261, 2017.
- [17] Y. Choi, J. Kang, D. Hwang, and S. Park, "Recent advances in ZnO-based light-emitting diodes," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 57, pp. 26-41, 2010.
- [18] S. Fernández and F. B. Naranjo, "Optimization of aluminum-doped zinc oxide films deposited at low temperature by radio-frequency sputtering on flexible substrates for solar cell applications," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, pp. 157-163, 2010.
- [19] F. Pan, C. Song, X. J. Liu, Y. C. Yang, and F. Zeng, "Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 62, pp. 1-35, 2008.
- [20] G. Adamopoulos, A. Bashir, P. H. Wöbkenberg, D. D. C. Bradley, and T. D. Anthopoulos, "Electronic properties of ZnO field-effect transistors fabricated by spray pyrolysis in ambient air," *Applied Physics Letters*, vol. 95, p. 133507, 2009.
- [21] R. Ahmad, N. Tripathy, D.-U.-J. Jung, and Y.-B. Hahn, "Highly sensitive hydrazine chemical sensor based on ZnO nanorods field-effect transistor," *Chemical Communications*, vol. 50, pp. 1890-1893, 2014.

- [22] M. H. Mamat, M. F. Malek, N. N. Hafizah, M. N. Asiah, A. B. Suriani, A. Mohamed, *et al.*, "Effect of oxygen flow rate on the ultraviolet sensing properties of zinc oxide nanocolumn arrays grown by radio frequency magnetron sputtering," *Ceramics International*, vol. 42, pp. 4107-4119, 2016.
- [23] Y. W. Heo, D. P. Norton, and S. J. Pearton, "Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, p. 073502, 2005.
- [24] S. J. Henley, M. N. R. Ashfold, and D. Cherns, "The growth of transparent conducting ZnO films by pulsed laser ablation," *Surface and Coatings Technology*, vol. 177, pp. 271-276, 2004.
- [25] J. Sun, D. A. Mourey, D. Zhao, and T. N. Jackson, "ZnO Thin Film, Device, and Circuit Fabrication using Low-Temperature PECVD Processes," *Journal of Electronic Materials*, vol. 37, pp. 755-759, 2008.
- [26] G. Zhu, S. Gu, S. Zhu, S. Huang, R. Gu, J. Ye, *et al.*, "Optimization study of metal-organic chemical vapor deposition of ZnO on sapphire substrate," *Journal of Crystal Growth*, vol. 349, pp. 6-11, 2012.
- [27] M. A. Khan, Y. Wahab, R. Muhammad, M. Tahir, and S. Sakrani, "Catalyst-free fabrication of novel ZnO/CuO core-shell nanowires heterojunction: Controlled growth, structural and optoelectronic properties," *Applied Surface Science*, vol. 435, pp. 718-732, 2018.
- [28] S. Suhaimi, S. Sakrani, T. Dorji, and A. K. Ismail, "A catalyst-free growth of aluminum-doped ZnO nanorods by thermal evaporation," *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, p. 256, 2014.
- [29] S. Sakrani, N. Jamaludin, R. Muhammad, Y. Wahab, A. K. Ismail, S. Suhaimi, *et al.*, "Effect of gas flow rate on structural properties of zinc oxide nanowires grown by vapor-solid mechanism," *AIP Conference Proceedings*, vol. 1733, p. 020040, 2016.
- [30] H. A. Rafeie, F. W. M. Noor, S. Amizam, S. Abdullah, and M. Rusop, "Surface Morphology of Zinc Oxide Thin Films deposited by TCVD," *AIP Conference Proceedings*, vol. 1217, pp. 176-181, 2010.
- [31] M. S. Al-Ruqeishi and T. Mohiuddin, "Growth of Single-sided ZnO nanocombs/ML graphene Heterostructures," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 12, pp. 2774-2781, 2019.
- [32] H. Simon, T. Krekeler, G. Schaen, and W. Mader, "Metal-Seeded Growth Mechanism of ZnO Nanowires," *Crystal Growth & Design*, vol. 13, pp. 572-580, 2013.
- [33] J. Yang, D. Wang, L. Yang, Y. Zhang, G. Xing, J. Lang, *et al.*, "Effects of supply time of Ar gas current on structural properties of Au-catalyzed ZnO nanowires on silicon (100) grown by vapor-liquid-solid process," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 450, pp. 508-511, 2008.
- [34] Y. H. Mohammed, S. B. Sakrani, and M. S. Rohani, "Tunable morphological evolution of in situ gold catalysts mediated silicon nanoneedles," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 50, pp. 36-42, 2016.
- [35] Y. H. Mohammed, S. B. Sakrani, and M. S. Rohani, "Pressure dependent tailored attributes of silicon nanoneedles grown by VHF plasma technique," *Superlattices and Microstructures*, vol. 94, pp. 147-157, 2016.
- [36] A. Rockett, *The Materials Science of Semiconductors*: Springer US, 2007.
- [37] L. Eckertová, *Physics of Thin Films*. New York: Springer US, 1977.
- [38] P. Singh, A. Kumar, A. Kaushal, D. Kaur, A. Pandey, and R. N. Goyal, "In situ high temperature XRD studies of ZnO nanopowder prepared via cost effective ultrasonic mist chemical vapour deposition," *Bulletin of Materials Science*, vol. 31, pp. 573-577, 2008.

- [39] S. Lemlikchi, S. Abdelli-Messaci, S. Lafane, T. Kerdja, A. Guittoum, and M. Saad, "Study of structural and optical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition," *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 5650-5655, 2010.
- [40] A. Mortezaali, O. Taheri, and Z. S. Hosseini, "Thickness effect of nanostructured ZnO thin films prepared by spray method on structural, morphological and optical properties," *Microelectronic Engineering*, vol. 151, pp. 19-23, 2016.
- [41] S. I. Inamdar and K. Y. Rajpure, "High-performance metal–semiconductor–metal UV photodetector based on spray deposited ZnO thin films," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 595, pp. 55-59, 2014.
- [42] J. G. Lu, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, L. P. Zhu, L. Wang, J. Yuan, *et al.*, "Structural, optical, and electrical properties of (Zn,Al)O films over a wide range of compositions," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, p. 073714, 2006.
- [43] W. Ouyang, J. Chen, Z. Shi, and X. Fang, "Self-powered UV photodetectors based on ZnO nanomaterials," *Applied Physics Reviews*, vol. 8, p. 031315, 2021.
- [44] N. Yahya, *Carbon and Oxide Nanostructures: Synthesis, Characterisation and Applications*. New York: Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [45] X. Chen, Q. Xie, and J. Li, "Significantly improved photoluminescence properties of ZnO thin films by lithium doping," *Ceramics International*, vol. 46, pp. 2309-2316, 2020.
- [46] M. Soyulu and O. Savas, "Electrical and optical properties of ZnO/Si heterojunctions as a function of the Mg dopant content," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 29, pp. 76-82, 2015.
- [47] L. Kazmerski, *Polycrystalline And Amorphous Thin Films And Devices*: Elsevier Science, 2012.
- [48] S. Kasap and P. Capper, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. New York: Springer, 2006.
- [49] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium," *physica status solidi (b)*, vol. 15, pp. 627-637, 1966.
- [50] T. S. Moss, "The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide," *Proceedings of the Physical Society. Section B*, vol. 67, pp. 775-782, 1954.
- [51] A. P. Roth, J. B. Webb, and D. F. Williams, "Band-gap narrowing in heavily defect-doped ZnO," *Physical Review B*, vol. 25, pp. 7836-7839, 1982.
- [52] M. Öztas and M. Bedir, "Thickness dependence of structural, electrical and optical properties of sprayed ZnO:Cu films," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 1703-1709, 2008.
- [53] J. Hu, Y. Sun, W. Zhang, F. Gao, P. Li, D. Jiang, *et al.*, "Fabrication of hierarchical structures with ZnO nanowires on micropillars by UV soft imprinting and hydrothermal growth for a controlled morphology and wettability," *Applied Surface Science*, vol. 317, pp. 545-551, 2014.
- [54] K. T. Ramakrishna Reddy and R. W. Miles, "Growth and characterization of sprayed ZnO:Ga thin films," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 17, pp. 279-281, 1998.
- [55] B. S. Murty, P. Shankar, B. Raj, B. B. Rath, and J. Murday, *Textbook of Nanoscience and Nanotechnology*: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [56] N. H. Hashim, S. Subramani, M. Devarajan, and A. R. Ibrahim, "Properties of undoped ZnO and Mg doped ZnO thin films by sol-gel method for optoelectronic applications," *Journal of the Australian Ceramic Society*, vol. 53, pp. 421-431, 2017.

- [57] H. Nazar Mohammed, "Performance Analysis of n-ZnO/p-Si Heterojunction Diode as Function of Zinc Oxide Thin Films Thickness," *JOURNAL OF EDUCATION AND SCIENCE*, vol. 31, pp. 91-100, 2022.
- [58] T. Srinivasulu, K. Saritha, and K. T. R. Reddy, "Synthesis and characterization of Fe-doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis," *Modern Electronic Materials*, vol. 3, pp. 76-85, 2017.
- [59] T. Prasada Rao and M. C. Santhoshkumar, "Highly oriented (100) ZnO thin films by spray pyrolysis," *Applied Surface Science*, vol. 255, pp. 7212-7215, 2009.
- [60] M. Caglar, S. Ilcan, Y. Caglar, and F. Yakuphanoglu, "Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film," *Applied Surface Science*, vol. 255, pp. 4491-4496, 2009.
- [61] M. Caglar, Y. Caglar, and S. Ilcan, "The determination of the thickness and optical constants of the ZnO crystalline thin film by using envelope method," *Journal of optoelectronics and advanced materials*, vol. 8, p. 1410, 2006.
- [62] V. Kumar, V. Kumar, S. Som, M. M. Duvenhage, O. M. Ntwaeaborwa, and H. C. Swart, "Effect of Eu doping on the photoluminescence properties of ZnO nanophosphors for red emission applications," *Applied Surface Science*, vol. 308, pp. 419-430, 2014.
- [63] A. K. Singh, V. Viswanath, and V. C. Janu, "Synthesis, effect of capping agents, structural, optical and photoluminescence properties of ZnO nanoparticles," *Journal of Luminescence*, vol. 129, pp. 874-878, 2009.
- [64] A. Ghosh, N. G. Deshpande, Y. G. Gudage, R. A. Joshi, A. A. Sagade, D. M. Phase, *et al.*, "Effect of annealing on structural and optical properties of zinc oxide thin film deposited by successive ionic layer adsorption and reaction technique," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 469, pp. 56-60, 2009.