

اللَّهُمَّ اللَّهُمَّ اللَّهُمَّ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

گرایش: حالت جامد

پایان‌نامه کارشناسی ارشد

رشد و مشخصه‌یابی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی نانو

کامپوزیت‌های هسته-پوسته ZnO/CuO

مونا مهربانی

اساتید راهنما:

دکتر مرتضی ایزدی فرد

دکتر محمد ابراهیم قاضی

شهریور ۱۳۹۸

ب

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : فیزیک

گروه : حالت جامد

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای / خانم مونا مهربانی

رشد و مشخصه یابی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی نانو کامپوزیت های

هسته- پوسته ZnO/CuO

در تاریخ ..... توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد  
مورد ارزیابی و با درجه ..... مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی : دکتر مرتضی ایزدی فرد
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی : دکتر محمد ابراهیم قاضی

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی : دکتر حسین عشقی
			نام و نام خانوادگی : دکتر محمد باقر رحمانی
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :

تقدیم به

پدر و مادر عزیزتر از جانم

و

برادران عزیز و مهربانم

## تشکر و قدردانی

حمد و سپاس خداوندی را که آفریدگار جهان و جهانیان است. آفریدگاری که خویشتن را به ما شناساند و درهای علم را بر ما گشود و عمر و فرصتی عطا فرمود تا بدان، بنده ضعیف خویش را در طریق علم و معرفت بیازماید و امید است که در روز دیدار به یاری ذات مهربانش سربلند و پیروز باشیم.

از پدر و مادر عزیزم و برادران مهربانم که در تمامی مراحل زندگی پشتیبان و تکیه‌گاه امن برایم هستند کمال تشکر را دارم باشد که اندکی از زحمات آنان را سپاس گویم.

همچنین از اساتید صبور و شایسته‌ام جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد و جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی که در نهایت مهربانی و فروتنی از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ نمودند بی نهایت سپاسگزارم.

بر خود لازم میدانم که از جناب آقای مهندس عسگری و جناب آقای مهندس شهیدی، کارشناسان محترم آزمایشگاه بابت تمام تلاش‌ها و رهنمودهایشان صمیمانه تشکر نمایم.

در نهایت از تمامی دوستان عزیزم که خانواده دومی بودند برای من و در دوران تحصیل لحظات فراموش نشدنی را برایم خلق کردند بسیار سپاس گزارم و برایشان از خداوند متعال شادی، سلامتی و سربلندی همیشگی خواستارم.

## تعهد نامه

اینجانب مونا مهربانی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه رشد و مشخصه یابی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی نانو کامپوزیت های

هسته-پوسته ZnO/CuO

تحت راهنمایی دکتر مرتضی ایزدی فرد و دکتر محمد ابراهیم قاضی متعهد می شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافت های آن ها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

## مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

تاریخ

امضای دانشجو

## چکیده

در این پایان نامه نانوکامپوزیت‌های هسته-پوسته ZnO/CuO به سه روش کندوپاش (Sputtering)، تبخیر حرارتی فیزیکی (PVD) و رسوب گذاری بخار شیمیایی (CVD) سنتز شدند، سپس خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی این نمونه‌ها مورد بررسی و تحلیل قرار گرفتند. بررسی طرح پراش اشعه X نمونه‌های هسته-پوسته تشکیل فاز مخلوط شش گوشه اکسید روی (ZnO) و فاز تک میلی اکسید مس (CuO) را تایید کرد. نتایج بررسی خواص اپتیکی برای نمونه‌های هسته-پوسته نشان داد که گاف نواری آنها بزرگتر از گاف نواری اکسید مس و کوچکتر از اکسید روی در محدوده ۲/۱۳eV – ۲/۰۵eV قرار دارد. همچنین نمونه هسته-پوسته سنتز شده به روش CVD دارای کمترین بازتابندگی و نمونه تهیه شده به روش PVD دارای بیشترین بازتابندگی می‌باشد. بررسی طیف‌های فوتولومینسانس نمونه تهیه شده به روش PVD در دمای اتاق نشان داد که این نمونه دارای قله‌های با بیشترین شدت در محدوده فرابنفش (۳۶۴nm) و مرئی (۴۵۲nm) می‌باشد. نتایج بدست آمده از بررسی‌های الکتریکی نیز نشان داد نمونه‌ی هسته-پوسته ZnO/CuO سنتز شده به روش کندوپاش دارای کمترین مقاومت الکتریکی و نمونه سنتز شده به روش CVD دارای بیشترین مقاومت الکتریکی می‌باشد. بررسی پاسخ نوری نمونه‌ها نشان دادند که حساسیت نمونه ZnO/CuO سنتز شده به روش کندوپاش نسبت به نمونه‌های تهیه شده به دو روش دیگر بیشتر است.

**کلمات کلیدی:** کندوپاش، تبخیر حرارتی فیزیکی، رسوب‌گذاری بخار شیمیایی، اکسیدروی،

اکسید مس، هسته-پوسته

## مقالات مستخرج از این پایان نامه

- ۱-مهربانی مونا، ایزدی فرد مرتضی، قاضی محمد ابراهیم، (۱۳۹۷)، "بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نانو کامپوزیت ZnO/CuO بیست و ششمین همایش ملی بلور شناسی و کانی شناسی ایران ، ۳و۴ بهمن ، دانشگاه بین المللی امام خمینی (قزوین).



## فهرست مطالب

۱ فصل اول.....	۱
۱-۱ مقدمه.....	۲
۲-۱ اکسید روی (ZnO).....	۳
۳-۱ اکسید مس (CuO).....	۵
۴-۱ سیستم هسته-پوسته.....	۶
۲ فصل دوم.....	۷
۱-۲ روش های رشد نانو مواد.....	۸
۱-۱-۲ روش رسوب گذاری بخار شیمیایی (CVD).....	۸
۲-۱-۲ روش کندوپاش.....	۹
۳-۱-۲ روش تبخیر حرارتی (PVD).....	۱۱
۲-۲ دستگاه ها و روش های مشخصه یابی.....	۱۲
۱-۲-۲ پراش پرتو ایکس (XRD).....	۱۲
۲-۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM).....	۱۶
۳-۲-۲ طیف مرئی-فرابنفش (UV-Visible).....	۱۷
۴-۲-۲ طیف فوتولومینسانس (PL).....	۱۹

۲۰	.....۵-۲-۲ مشخصه یابی الکتریکی
۲۳	.....۳ فصل سوم
۲۴	.....۱-۳ ساخت کاتالیست هسته-پوسته ناهمگون ZnO/CuO، و کنترل رشد
۲۴	.....۱-۱-۳ بررسی مورفولوژی
۲۶	.....۲-۱-۳ بررسی خواص ساختاری
۲۷	.....۳-۱-۳ خواص اپتیکی
۲۸	.....۲-۳ سنتز و بررسی هسته و پوسته نانو کره های ZnO/CuO
۲۹	.....۱-۲-۳ بررسی ساختاری
۳۰	.....۲-۲-۳ بررسی ساختاری
۳۰	.....۳-۲-۳ بررسی خواص اپتیکی
۳۱	.....۳-۳ آماده سازی و فعالیت فوتوکاتالیستی در باره ZnO/CuO
۳۱	.....۱-۳-۳ بررسی خواص ساختاری
۳۲	.....۲-۳-۳ بررسی مورفولوژی
۳۵	.....۴ فصل چهارم
۳۶	.....۱-۴ مقدمه
۳۶	.....۲-۴ سنتز به روش رسوب گذاری بخار شیمیایی (CVD)
۳۷	.....۱-۲-۴ بررسی الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)

۴۰	۲-۲-۴ بررسی مورفولوژی نمونه ها.....
۴۱	۳-۲-۴ خواص اپتیکی نمونه ها.....
۴۴	۴-۲-۴ بررسی خواص الکتریکی نمونه ها.....
۴۵	۳-۳-۴ سنتز به روش انباشت بخار فیزیکی (PVD).....
۴۶	۱-۳-۴ بررسی طیف پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه های هسته-پوسته ZnO/CuO.....
۴۹	۲-۳-۴ بررسی مورفولوژی نمونه ها.....
۵۰	۳-۳-۴ مطالعه خواص اپتیکی نمونه ها با استفاده از طیف بازتاب.....
۵۳	۴-۳-۴ بررسی خواص الکتریکی نمونه ها.....
۵۵	۴-۴-۴ سنتز به روش کندوپاش.....
۵۵	۱-۴-۴ بررسی الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه ها.....
۵۸	۲-۴-۴ بررسی مورفولوژی نمونه ها.....
۶۰	۳-۴-۴ مطالعه خواص اپتیکی نمونه ها با استفاده از طیف بازتاب.....
۶۲	۴-۴-۴ بررسی خواص الکتریکی نمونه ها.....
۶۴	۵-۴-۴ مقایسه و نتیجه گیری.....
۷۳	۵ منابع.....

## فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: پودر ZnO..... ۴
- شکل ۲-۱: ساختار ورتسایت اکسید روی. اتم های O با کره های بزرگ سفید و اتم های Zn با کره های کوچک سیاه رنگ نشان داده شده اند [۱۱]..... ۵
- شکل ۱-۲: الف) طرح شماتیکی از مکانیزم روش CVD و ب) دستگاه CVD مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۹
- شکل ۲-۲: الف) طرحی شماتیک از مکانیزم کندوپاش و ب) دستگاه کندوپاش مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۱۰
- شکل ۳-۲: الف) طرحی شماتیک از روش تبخیر حرارتی و ب) سیستم تبخیر حرارتی مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۱۱
- شکل ۴-۲: الف) تصویری از دستگاه پراش پرتو X مدل ((D8-Advance, ب) محل قرار گرفتن نمونه. ۱۵
- شکل ۵-۲: دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدان (FESEM) مستقر در پژوهشکده بوعلی مشهد. ۱۷
- شکل ۶-۲: الف) طیف نگار مدل (UV-Vis,1800) دانشگاه صنعتی شاهرود ب). جایگاه های قرارگیری نمونه های آزمایشی و شاهد برای تعیین ضرایب عبور و جذب..... ۱۹
- شکل ۷-۲: دستگاه طیف سنج فوتولومینسانس مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۲۰
- شکل ۸-۲: دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی مدل PGS 2065 واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۲۲

شکل ۳-۱: تصاویر FESEM (الف) از ZnO NW خالص روی زیرلایه Si و (ب) نانو سیم های ZnO / Cu (ج) و (د) از نانوسیم های هسته-پوسته n-ZnO/p-CuO در دو بزرگنمایی متفاوت [۸]. ۲۵

شکل ۳-۲: تصویر از (الف) خالص و (ب) تصویری با وضوح بالا از (ج) نانوسیمهای هسته-پوسته ZnO/CuO و (د) هسته-پوسته ZnO/CuO با وضوح بالا [۸]. ۲۶

شکل ۳-۳: طیف اشعه ایکس (XRD)، (a) آرایه های نانوسیم خالص ZnO (b) آرایه های نانو سیم هسته-پوسته ZnO/CuO (c) آرایه های نانو سیم هسته-پوسته ZnO/CuO ..... ۲۷

شکل ۳-۴: طیف بازتاب ZnO و ZnO/CuO ..... ۲۸

شکل ۳-۵: طرحی شماتیک از روند رشد نانو کامپوزیت هسته-پوسته [۳۴] ..... ۲۹

شکل ۳-۶: الگوی پراش اشعه ایکس (XRD)، (الف) نانو کامپوزیت هسته-پوسته ZnO/CuO، (ب) نمونه ZnO خالص [۳۴] ..... ۲۹

شکل ۳-۷: (الف) تصویر TEM از هسته-پوسته ZnO/CuO و (ب) تصویر TEM از هسته-پوسته ZnO/CuO با وضوح بالا [۳۴] ..... ۳۰

شکل ۳-۸: طیف جذب، (الف) هسته-پوسته ZnO/CuO، (ب) ZnO خالص [۳۴] ..... ۳۱

شکل ۳-۹: الگوی XRD، (الف) نانو کره های ZnO، (ب) هسته-پوسته های ZnO/CuO [۳۵] ..... ۳۲

شکل ۳-۱۰: تصاویر SEM (الف و ب) از کره های توخالی بزرگ ZnO به دست آمده بعد از عملیات بازپخت، (ج و د) از کامپوزیت ZnO-CuO بعد از بازپخت [۳۵] ..... ۳۳

شکل ۳-۱۱: تصاویر TEM (الف) از کره های توخالی بزرگ ZnO با مقیاس ۱۰۰ nm و (ب) با مقیاس ۲۰۰ nm [۳۵] ..... ۳۳

- شکل ۴-۱: الگوهای پراش پرتو X (الف) نمونه ZnO ، (ب) نانو کامپوزیت هسته پوسته ZnO/CuO. ۳۸
- شکل ۴-۲: منحنی‌های ویلیام سون-هال برای نمونه‌های (الف) ZnO لایه و (ب) CuO. ۳۹
- شکل ۴-۳: تصاویر FE-SEM از (الف) نانو رشته های ZnO خالص و (ب) نانو کامپوزیت های ZnO/CuO در مقیاس ۵۰۰ nm. ۴۰
- شکل ۴-۴: تصاویر FE-SEM از مقطع عرضی نمونه های (الف) نانو رشته های ZnO خالص و (ب) نانو کامپوزیت های ZnO/CuO. ۴۰
- شکل ۴-۵: طیف های بازتاب (الف) نانورشته خالص ZnO ، (ب) نانو کامپوزیت هسته-پوسته ZnO/CuO. ۴۲
- شکل ۴-۶: نمودارهای  $(F(R)h\nu)^2 - h\nu$  ، (الف) نانو رشته ZnO خالص، (ب) کامپوزیت ZnO/CuO. ۴۲
- شکل ۴-۷: طیف فوتولومینسانس نانو رشته های ZnO سنتز شده در اینکار. ۴۳
- شکل ۴-۸: طیف فوتولومینسانس نانو کامپوزیت هسته-پوسته ZnO/CuO سنتز شده در اینکار. ۴۳
- شکل ۴-۹: نمودارهای جریان بر حسب ولتاژ (الف) نانو رشته های ZnO و (ب) نانو کامپوزیت هسته-پوسته ZnO/CuO معرف تاریکی و L معرف روشنایی می باشد. ۴۴
- شکل ۴-۱۰: نمودار جریان بر حسب زمان تحت تابش لامپ هالوژن برای نانولوله های ZnO. ۴۵
- شکل ۴-۱۱: الگویهای پراش پرتو ایکس (XRD)، (الف) لایه نازک ZnO، (ب) نانو کامپوزیت های ZnO/CuO. ۴۷
- شکل ۴-۱۲: منحنی‌های ویلیام سون-هال برای نمونه‌های (الف) ZnO لایه و (ب) CuO. ۴۸

- شکل ۴-۱۳: تصاویر FESEM از سطح (الف) نانوذرات اکسید روی، (ب) نانو کامپوزیت ZnO/CuO در مقیاس ۵۰۰ nm ..... ۴۹
- شکل ۴-۱۴: تصاویر (FESEM) از مقطع (الف) نانوذرات اکسید روی، (ب) نانو ساختار ZnO/CuO. ۵۰
- شکل ۴-۱۵: طیف های بازتاب (الف) نانو ذرات ZnO، (ب) نانو کامپوزیت ZnO/CuO ..... ۵۰
- شکل ۴-۱۶: نمودارهای برای محاسبه گاف نواری، (الف) لایه ZnO تنها، (ب) نانو ساختار ZnO/CuO ..... ۵۱
- شکل ۴-۱۷: طیف فوتولومینسانس در دمای اتاق مربوط به لایه ZnO تنها سنتز شده به روش pvd. ۵۲
- شکل ۴-۱۸: طیف فوتولومینسانس در دمای اتاق مربوط به نانو کامپوزیت ZnO/CuO سنتز شده به روش pvd ..... ۵۳
- شکل ۴-۱۹: نمودار جریان بر حسب ولتاژ (الف) لایه نانو ساختار ZnO و (ب) نانو کامپوزیت های ZnO/CuO ..... ۵۴
- شکل ۴-۲۰: نمودار جریان بر حسب زمان تحت تابش لامپ هالوژن، (الف) لایه نانو ساختار ZnO (ب) نانو کامپوزیت ZnO/CuO ..... ۵۴
- شکل ۴-۲۱: الگوهای پراش پرتو X (الف) نمونه ZnO خالص، (ب) نانو کامپوزیت ZnO/CuO ..... ۵۶
- شکل ۴-۲۲: نمودارهای ویلیام سون-هال برای نمونه های (الف) ZnO لایه و (ب) CuO ..... ۵۷
- شکل ۴-۲۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان از (الف) لایه نانو ساختار اکسید روی، (ب) نانو کامپوزیت ZnO/CuO در مقیاس ۵۰۰ nm ..... ۵۹

- شکل ۴-۲۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان مقطع عرضی از (الف) نانوذرات اکسید روی، (ب) نانو کامپوزیت ZnO/CuO ..... ۵۹
- شکل ۴-۲۵: طیف های بازتاب (الف) لایه ZnO، (ب) نانو کامپوزیت ZnO/CuO ..... ۶۰
- شکل ۴-۲۶: نمودارهای  $(F(R)h\nu)^2 - h\nu$  برای محاسبه گاف نواری، (الف) لایه ZnO، (ب) نانو کامپوزیت ZnO/CuO ..... ۶۱
- شکل ۴-۲۷: طیف PL در دمای اتاق مربوط به لایه نانو ساختار ZnO سنتز شده به روش کندوپاش. ۶۱
- شکل ۴-۲۸: طیف PL در دمای اتاق مربوط به نانو کامپوزیت ZnO/CuO سنتز شده به روش کندوپاش ..... ۶۲
- شکل ۴-۲۹: نمودار جریان بر حسب ولتاژ (الف) لایه نانو ساختار ZnO و (ب) نانو کامپوزیت ZnO/CuO سنتز شده به روش کندوپاش ..... ۶۳
- شکل ۴-۳۰: نمودار جریان بر حسب زمان تحت تابش لامپ هالوژن، (الف) لایه نانو ساختارهای ZnO (ب) نانو کامپوزیت ZnO/CuO سنتز شده به روش کندوپاش ..... ۶۳
- شکل ۴-۳۱: طیف های پراش پرتو ایکس (XRD) از نمونه های (الف) ZnO و (ب) ZnO/CuO تهیه شده به روش های PVD، CVD و کندوپاش ..... ۶۵
- شکل ۴-۳۲: تصاویر FESEM از سطح لایه های ZnO تهیه شده به روش (الف) CVD (ب) PVD (ج) کندوپاش ..... ۶۶
- شکل ۴-۳۳: تصاویر FESEM از سطح کامپوزیت های ZnO/CuO تهیه شده به روش های (الف) CVD، (ب) PVD، (ج) کندوپاش ..... ۶۶



شکل ۴-۳۴: طیف بازتاب از لایه ZnO تهیه شده به روش (الف) PVD و کندوپاش و (ب) CVD. ۶۷.

شکل ۴-۳۵: طیف های بازتاب نانو کامپوزیت های ZnO/CuO سنتز شده به روش (الف) PVD و

کندوپاش، (ب) CVD..... ۶۸.

شکل ۴-۳۶: طیف فوتولومینسانس لایه های اکسیدروی سنتز شده به هر سه روش CVD، PVD،

کندوپاش..... ۶۸.

شکل ۴-۳۷: طیف های فوتولومینسانس نانو کامپوزیت های ZnO/CuO تهیه شده به روش (الف)

PVD و کندوپاش، (ب) CVD..... ۶۹.

شکل ۴-۳۸: نمودارهای جریان بر حسب ولتاژ لایه های ZnO سنتز شده به روش CVD، PVD و

کندوپاش (الف) در تاریکی و (ب) در روشنایی..... ۷۰.

شکل ۴-۳۹: نمودارهای جریان بر حسب ولتاژ کامپوزیت های ZnO/CuO سنتز شده به روش

CVD، PVD و کندوپاش (الف) در تاریکی و (ب) در روشنایی..... ۷۱.

شکل ۴-۴۰: نمودارهای جریان بر حسب زمان نمونه های سنتز شده به روش CVD، PVD و

کندوپاش (الف) ZnO و (ب) ZnO/CuO..... ۷۱.

## فهرست جداول

- جدول ۴-۱: پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای نمونه‌های ZnO و نانو کامپوزیت ZnO/CuO. ۳۹
- جدول ۴-۲: پارامترهای اندازه گیری شده از بررسی های الکتریکی برای نمونه‌های ZnO و ZnO/CuO ..... ۴۵
- جدول ۴-۳: نتایج حاصل از محاسبه پارامترهای ساختاری نمونه‌های ZnO و ZnO/CuO ..... ۴۸
- جدول ۴-۴: نتایج حاصل از بررسی های الکتریکی برای نمونه‌های ZnO و ZnO/CuO ..... ۵۴
- جدول ۴-۵: پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای نمونه‌های ZnO و ZnO/CuO ..... ۵۷
- جدول ۴-۶: نتایج حاصل از بررسی های الکتریکی برای نمونه‌های ZnO و ZnO/CuO ..... ۶۴

# فصل اول

## معرفی و تاریخچه

## ۱-۱ مقدمه

بیش از ۵۰ سال از این نظریه ریچارد فاینمن<sup>۱</sup> که گفت " آن پایین فضای بسیاری وجود دارد" می گذرد، این نظر اگرچه در زمان خود بازتاب چندانی در بین دانشمندان نیافت، اما امروزه بسیاری از آن فرضیات به واقعیت تبدیل شده است. از اوایل دهه نود میلادی بود که نظریه فاینمن گستره فناوری نانو را پیش روی بشر قرار داد که خود شالوده ای از چندین حوزه علمی از جمله فیزیک، شیمی، مواد و زیست شناسی به حساب می آید. امروزه کمتر شاخه ای از علم را می توان نام برد که از خدمات و راه کار های فناوری نانو محروم مانده باشد [۱].

در طی دهه های اخیر ساخت نانو ساختارهایی شامل اکسیدهای فلزی به عنوان مواد جدید در ساخت و تهیه سنسورهای گازی، ژنراتورهای هیدروژنی، فوتوکاتالیستها و سلول های خورشیدی مورد توجه محققین قرار گرفته است. در این بخش به اختصار به معرفی اکسید روی<sup>۲</sup> و اکسید مس<sup>۳</sup> و بررسی ویژگی های آنها می پردازیم. توتیا که امروزه آن را به عنوان زینک اکساید (ZnO) در برخی شامپوها و پودرهای بچه می شناسیم در قدیم نیز کاربردهای فراوانی از جمله در تهیه و ساخت فلز برنج ویا به عنوان سرمه برای تقویت چشم و بیماریهای چشمی داشت. همچنین در گذشته از ZnO به عنوان رقیق کننده رنگ ها در رنگ های روغنی و بالا بردن کیفیت کاغذها نیز استفاده می شد. از سال ۱۹۳۵ میلادی مطالعه و بررسی بر روی ویژگی ها و خواص اکسید روی به عنوان ماده ای موثر و کاربردی آغاز شده است [۲]. بررسی خواص ZnO مصادف بود با آغاز رشد مواد نیم رسانا و تحقیق و پژوهش ها در این زمینه از سال ۱۹۹۰ به بعد به اوج خود رسید و از نتایج چشمگیری برخوردار شد.

---

Richard Feynman

<sup>۲</sup>Zinc oxide

<sup>۳</sup>Copper oxide

اکسیدروی به دلیل پتانسیل بالقوه برای کاربرد در حوضه‌های مختلفی مثل حسگرهای شیمیایی [۳] حسگرهای زیستی [۴] فوتوکاتالیست‌ها [۵] بصورت بسیار چشمگیری توجه محققین را به خود جلب کرده است. پژوهش‌های اخیر حاکی از آن است که پوشاندن سطح نانو ساختارهای اکسیدروی توسط یک نیمرسانای دیگر به طور قالب توجهی ویژگی‌های اکسید روی را تغییر می‌دهد [۶]. در این ساختارها که به ساختارهای هسته-پوسته مشهور هستند، پوسته با ایجاد یک سطح فیزیکی بین هسته و محیط اطراف نانو بلورهایی تولید میکند که نسبت به تغییرات محیط و اکسید شدن حساسیت کمتری از خود نشان میدهد [۷]. از میان نیمرساناهای مختلف در اینکار اکسید مس با داشتن گاف نواری حدود  $2/1\text{eV}$  با داشتن ویژگی‌ها و کاربردهای مختلف به عنوان ماده پوسته انتخاب شد [۸].

## ۲-۱ اکسید روی (ZnO)

اکسیدروی یک ترکیب نیمرسانای غیر آلی نوع n با گاف نواری مستقیم در حدود  $3/37\text{ eV}$  در دمای اتاق، پودری سفید رنگ بوده (شکل ۱-۱) که در آب و الکل حل نمی‌شود [۸]. اکسید روی به روش‌های مرسوم نظیر هیدروترمال<sup>۱</sup>، سل-ژل<sup>۲</sup>، اسپری پیرولیز<sup>۳</sup> به سادگی قابل تهیه می‌باشد. اکسیدروی بسیار پایدار است به طوری که در دمای حدودا  $1975^\circ\text{C}$  به بخار روی و اکسیژن تبدیل می‌شود. اتم Zn دارای عدد اتمی ۳۰ و اکسیژن دارای عدد اتمی ۸ است که الکترونگاتیوی بالاتری نسبت به Zn دارد که باعث جذب الکترون‌های ظرفیت Zn به سمت خود می‌شود. اکسید روی ماده

---

<sup>۱</sup>Hydrothermal

<sup>۲</sup>sol-gel

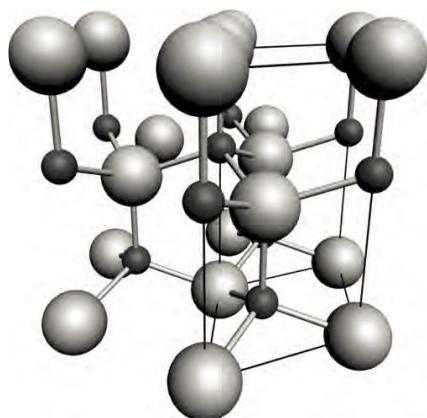
<sup>۳</sup>spray pyrolysis

ای است که علاوه بر کاربردهای متنوع، از نظر مورفولوژی گروه‌های مختلفی مانند نانو سیم‌ها، نانو میله‌ها، نانو لوله‌ها و نانو صفحه‌ها را شامل می‌شود.



شکل ۱-۱: پودر ZnO

مطالعات و پژوهش‌های انجام شده بر روی اکسیدروی وجود سه ساختار بلوری متفاوت ورتسایت، (شکل ۱-۲) بلند روی و سنگ نمک را برای این ماده به اثبات رسانده که از میان آنها ساختار ورتسایت، ساختار پایدار اکسید روی در دما و فشار معمول به حساب می‌آید [۹]. این شبکه دارای دو زیر شبکه شامل یونهای ZnO و  $O^{2-}$  می باشد که یونهای Zn توسط یونهای O و برعکس احاطه شده اند . ZnO در ابعاد نانو یک نیمرسانای شفاف با لومینسانس قوی است. همچنین می توان به کاربرد اکسید روی در سنسورهای گازی، سلول‌های خورشیدی ، دیودهای لیزری اشاره کرد [۱۰، ۵-۳].



شکل ۱-۲: ساختار ورتسایت اکسید روی. اتم های O با کره های بزرگ سفید و اتم های Zn با کره های کوچک سیاه رنگ نشان داده شده اند [۱۱].

## ۳-۱ اکسید مس (CuO)

اکسیژن میتواند به دو روش با مس ترکیب شده و دوماه متفاوت تشکیل دهد، یکی CuO که معمولاً به صورت پودر قرمز رنگ یافت می شود و دیگری Cu<sub>2</sub>O که به رنگ سیاه است، هر دو ماده بصورت معدنی معمولاً به حالت بلوری یافت می شوند. اگرچه مس یک عنصر ضروری برای بشر است، بسیاری از ترکیبات آن سمی هستند و بلع یا استنشاق آن می تواند باعث سرفه، تنگی نفس، آسیب دستگاه گوارشی و تنفسی شود. اکسید مس (CuO) یک نیم رسانای نوع p بوده که دارای گاف نواری در حدود ۲/۱eV است و به دلیل ویژگی های متعدد آن در زمینه هایی از جمله ابر رساناها، دستگاه های اپتوالکترونیک، سنسورهای گاز، کاتالیزورها و سلولهای خورشیدی استفاده می شود [۱۲]. همچنین به عنوان یک ماده بالقوه مفید با ضریب جذب نوری بالا و گاف نواری کوچک برای کاربردهای فوتونی ظاهر شده است. به عنوان مثال ساختارهایی که به وسیله استفاده از نیم رسانایی با گاف نواری بزرگ (مانند ZnO) و گاف نواری باریک (مانند CuO) شکل می گیرند میتوانند جذب نور خورشید را افزایش دهد و به همین دلیل مورد استفاده در سلولهای خورشیدی است. گزارش های متعددی از روش هایی

مانند الکتروشیمیایی، سل-ژل، رسوب فیزیکی، تبخیر حرارتی، کندوپاش برای سنتز CuO وجود دارد [۱۳].

#### ۴-۱ سیستم هسته-پوسته

یکی از عامل‌های مهم در رشد نانو ساختار های هسته-پوسته پس از انتخاب نیمرساناهای مناسب و تعیین پیش ماده، کنترل رشد پوسته با ضخامت مناسب یک مرحله بسیار حساس در تولید نانوبلورهای هسته-پوسته به حساب می‌آید. اگر ضخامت پوسته رشد داده شده بیش از حد نازک باشد انفعال هسته نسبت به محیط توسط پوسته صورت نمی‌پذیرد، همچنین اگر ضخامت پوسته بیش از اندازه زیاد شود نیز خواص نوری نانوبلورهای هسته-پوسته تولید شده دچار مشکل می‌شود، که از دلایل آن میتوان به کرنش ایجاد شده بخاطر عدم تطابق شبکه دو ماده هسته و پوسته به دلیل تولید نقص های شبکه ای اشاره کرد [۱۴].



# فصل دوم

روش های رشد نانو مواد و روش های مشخصه یابی

## ۱-۲ روش های رشد نانو مواد

بطور کلی می توان فرآیند رشد نانو مواد را به دو روش، بالا به پایین و پایین به بالا تقسیم کرد که در روش اول مواد از جسم اصلی جدا شده و کوچک می شود تا وقتی که به اندازه نانومتری برسد و در روش دوم که دقیقاً برعکس روش اول است با هم پیوستن و کنار هم قرار گرفتن اتم ها و مولکول های ماده مورد نظر، نانو مواد تولید می شود [۱۵]. در ادامه به تشریح بعضی از روش های رشد نانو ساختارها پرداخته شده است.

### ۱-۱-۲ روش رسوب گذاری بخار شیمیایی (CVD)<sup>۱</sup>

این روش جزء تکنیک هایی است که به طور نسبی پیشرفت های زیادی داشته است. در این روش یک ماده جامد از واکنش شیمیایی در فاز بخار یا بر سطح یک بستر به وجود می آید. در ساده ترین حالت روش رسوب شیمیایی شامل جریان گاز یا گازهایی در یک محفظه است و واکنش های شیمیایی بر روی (یا در نزدیکی) سطوح داغ رخ می دهند، در نتیجه رسوب به صورت یک لایه نازک بر روی سطح بستر به وجود می آید. شکل (۱-۲) طرحواره یک دستگاه CVD و همچنین سیستم CVD مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می دهد که در این پایان نامه از آن استفاده شده است. در دستگاه گازهای واکنش دهنده که بطور معمول آنها گاز های پیش ماده گفته می شود در دمای مناسب وارد محفظه واکنش می شوند و با داغ شدن محفظه لایه جامد بر روی سطح زیرلایه

---

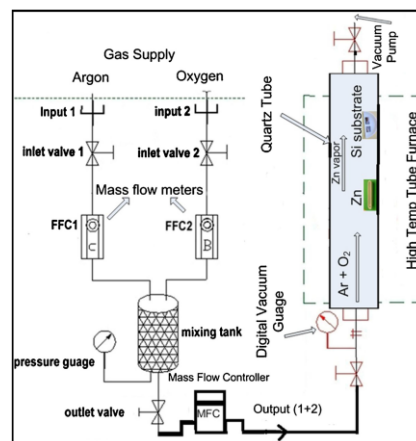
<sup>۱</sup>Chemical vapor deposition

رسوب داده می شود. معمولا از یک گاز خنثی مثل آرگون ( $Ar$ ) به عنوان رقیق کننده (حامل)

استفاده می شود. در نهایت می توان گفت CVD یک نام عمومی برای گروهی از

فرآیندهاست که باعث ایجاد یک لایه نازک توسط واکنش شیمیایی و رسوب دهی لایه جامد بر روی

زیر لایه می شود [۱۶-۱۹].



شکل ۱-۲: الف) طرحواره ای از مکانیزم روش CVD و ب) دستگاه CVD مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود.

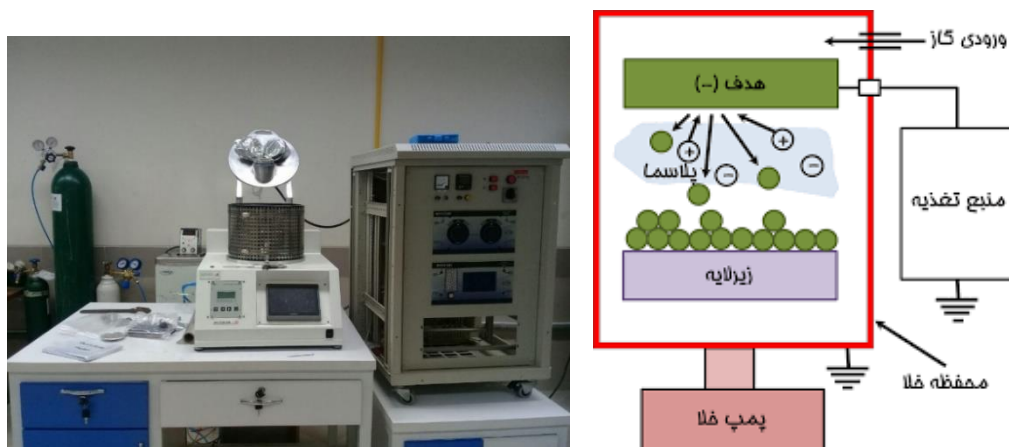
## ۲-۱-۲ روش کندوپاش

لایه نشانی به روش کندوپاش<sup>۱</sup> را می توان یک روش لایه نشانی بالا به پایین معرفی کرد که بطور ذاتی یک روش پوشش دهی در خلاء است. در عمل ماده مورد نظر جهت لایه نشانی (ماده هدف) در مقابل زیر لایه در یک فشار اولیه قرار میگیرد. معمول ترین شیوه تامین یون ، عبور مداوم گازی مثل آرگون است که فشار را به ۱ تا ۱۰۰ تور افزایش داده و باعث تشکیل پلاسما می شود.

<sup>۱</sup>Sputtering

پتانسیل منفی بین ۰/۵ تا ۵ کیلو ولت به هدف اعمال می شود. یون های شتابدار انرژی جنبشی بالایی دارند بطوری که رسیدن به این سطح انرژی با حرارت دادن به نمونه امکان پذیر نیست، به علاوه لایه ایجاد شده مورد اصابت ذرات مختلف اما کم انرژی مثل اتم های هدف، یون های برگشتی گاز آلاینده و غیره قرار میگیرد، در نتیجه اندر کنش های یون سطح تنها منحصر به هدف نیست و در رشد لایه نیز تاثیر به سزایی دارد و کنترل بمباران یونی در هدف خواص و ریز ساختار لایه را تعیین می کند.

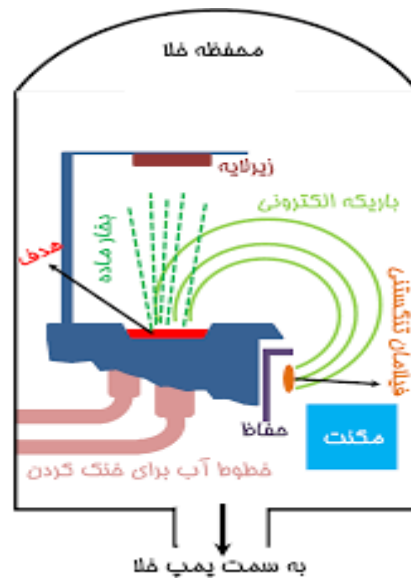
در شکل (۲-۲) یک طرحواره از مکانیزم کندوپاش و همچنین کندوپاش دستگاه مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود نشان داده شده است که در این پایان نامه از آن استفاده شده است.



شکل ۲-۲: (الف) طرحی شماتیک از مکانیزم کندوپاش و (ب) دستگاه کندوپاش مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود.

## ۳-۱-۲ روش تبخیر حرارتی (PVD)<sup>۱</sup>

برای ایجاد پوشش هایی با کیفیت بالا از روش های لایه نشانی در خلا می توان استفاده کرد که از جمله این روش ها می توان به روش لایه نشانی بخار فیزیکی (PVD) اشاره کرد که تبخیر حرارتی مبتنی بر مقاومت الکتریکی یکی از انواع روش های PVD محسوب می شود. در این نوع لایه نشانی که در محیط خلاء صورت می گیرد، جریان بالایی به قایق حاوی ماده هدف اعمال می شود و در نتیجه فیلامان یا قایق حاوی ماده منبع تا دمای ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ درجه سانتی گراد گرم شده و باعث تبخیر شدن ماده اصلی شده و اختلاف فشار میان محلی که ماده منبع و زیرلایه قرار دارد باعث انتقال ماده تبخیر شده به سمت زیرلایه می شود. برای تبخیر حرارتی موثر باید فشار بخار ماده منبع در دمایی که به فیلامان یا قایق اعمال می شود مقدار قابل قبولی باشد [۲۱]. در شکل (۲-۳) یک طرحواره از مکانیزم تبخیر حرارتی و دستگاه PVD مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود نشان داده شده است.



شکل ۲-۳: (الف) طرحواره ای از روش تبخیر حرارتی و (ب) سیستم تبخیر حرارتی مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود.

## ۲-۲ دستگاه ها و روش های مشخصه یابی

### ۱-۲-۲ پراش پرتو ایکس (XRD)

پراش پرتو  $X$  متداول ترین روش برای تشخیص ماهیت و ساختار مواد بلوری است و با استفاده از آن می توان اطلاعاتی نظیر فاز های تشکیل شده، نوع ساختار های بلوری، ثابت های شبکه بلوری و اندازه بلورک ها را بدست آورد. پرتو  $X$  در طیف امواج الکترومغناطیس در محدوده بین پرتو گاما و فرابنفش قرار دارد و برای یک ماده خاص الگوی پراش پرتو  $X$  مانند اثر انگشت آن ماده است. طول موج پرتو ایکس از مرتبه فواصل بین اتم ها در مواد بلوری است و در نتیجه این مواد میتواند نقش توری را برای پرتو ایفا کنند. اختلاف راه پرتوهای  $X$  که به دو صفحه متوالی بلور برخورد می کند اگر مضرب درستی از طول موج پرتو فرودی باشد، یک طرح پراش خواهیم داشت که با رابطه براگ<sup>۱</sup>-(۱-۲) بیان می شود [۲۲].

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

که در این رابطه  $d_{(hkl)}$  فاصله بین صفحات بلوری هم خانواده و  $\theta$  زاویه ی براگ،  $\lambda$  طول موج پرتو  $X$  فرودی،  $hkl$  اندیس های میلر و  $n$  مرتبه ی پراش (عدد صحیح) می باشند. حال با در نظر گرفتن نوع ساختار برای مثال چهارگوشی می توان ثابت های شبکه را با استفاده از رابطه (۲-۲) بدست آورد [۲۳].

---

<sup>۱</sup>X-ray diffraction

Bragg

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2-2)$$

همچنین با استفاده از رابطه دبای-شرر<sup>(۳-۲)</sup> می توان اندازه متوسط بلورک (D) را به کمک پهنای خط های پراش بدست آورد [۲۴].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3-2)$$

که در رابطه فوق  $\lambda$  طول موج پرتو X فرودی،  $\theta$  زاویه براگ (موقعیت زاویه ای قله پراش) و  $\beta$  پهنای زاویه ای قله پراش در نصف شدت بیشینه (FWHM) بر حسب رادیان است. در شکل ۴-۲ دستگاه مشخصه یابی پراش پرتو ایکس مستقر در دانشگاه دامغان که در این پایان نامه از آن استفاده شده نشان داده است. از نتایج مربوط به آنالیز ساختاری نمونه ها، می توان کمیت های دیگری مثل کرنش ( $\epsilon$ ) و چگالی دررفتگی ( $\delta$ ) را محاسبه کرد. کمیت کرنش  $\epsilon$  با استفاده از اطلاعات مربوط به قله های پراش از رابطه ی (۴-۲) به دست می آید [۲۵].

$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \tan\theta} \quad (4-2)$$

هم‌چنین چگالی در رفتگی‌ها  $\delta$  (تعداد در رفتگی‌ها در واحد حجم بلور) از رابطه‌ی (۵-۲) به دست می‌آید [۲۵].

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

در این رابطه  $D$  ابعاد بلورک است. کاهش اندازه بلورک‌ها سبب افزایش عرض قله‌های پراش و کاهش شدت آن شده و بر اثر جهت‌گیری ترجیحی دانه‌ها در ساختار، شدت برخی از قله‌ها افزایش و برخی دیگر کاهش می‌یابد. یکی از ایرادهای استفاده از روش شرر برای محاسبه اندازه بلورک‌ها این است که پهن‌شدگی قله‌ها را تنها به اندازه بلورک‌ها مربوط می‌کنند در حالیکه مطالعات نشان می‌دهد که پهنای قله علاوه بر اندازه بلورک‌ها به کرنش‌های شبکه بلوری هم مربوط است. کاهش اندازه بلورک‌ها سبب افزایش عرض قله‌های پراش و کاهش شدت آن شده و بر اثر جهت‌گیری ترجیحی دانه‌ها در ساختار، شدت برخی از قله‌ها افزایش و برخی دیگر کاهش می‌یابد. ویلیام سون - هال اندازه بلورک‌ها و کرنش‌های درون شبکه‌ای را عامل پهن‌شدگی قله‌های حاصل از پراش پرتو ایکس معرفی کرد. بر اساس نظر ارائه شده توسط ویلیام سون - هال عرض قله در نصف شدت بیشینه تابعی از اندازه بلورک و هم‌چنین کرنش‌های درون شبکه‌ای است:

$$\beta = \beta_s + \beta_D \quad (6-2)$$

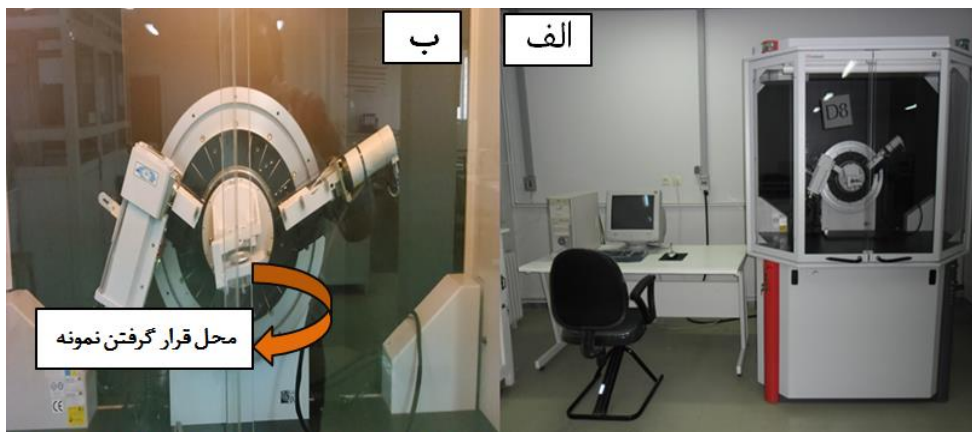
در این رابطه  $\beta_D$  و  $\beta_s$  به ترتیب پهن‌شدگی قله بر اثر اندازه بلورک و کرنش‌های شبکه‌ای است. بر اساس معادله استوکس سهم اندازه بلورک‌ها در پهن‌شدگی قله ( $\beta_D$ ) برابر با عکس اندازه دانه،  $(\frac{1}{D})$  است. کرنش‌های شبکه‌ای سبب کاهش و یا افزایش فاصله بین صفحات بلوری می‌شوند.



برای تعیین اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش از رابطه ویلیام سون-هال (۷-۲) نیز می‌توان استفاده نمود [۲۶]. این رابطه به شکل زیر است:

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + \epsilon \sin \theta \quad (7-2)$$

در این رابطه  $\beta$  پهنای قله پراش در نصف بیشینه،  $D$  اندازه بلورک،  $\epsilon$  کرنش شبکه و  $\lambda$  طول موج مورد استفاده می‌باشند. اگر داده‌های مربوط به کمیت  $\beta \cos \theta$  بر حسب کمیت  $\sin \theta$  برای چندین قله در الگوی پراش پرتو ایکس را به دست آورده و نمودار  $\beta \cos \theta - \sin \theta$  را برای نقاط رسم کنیم سپس می‌توانیم از روی شیب این نمودار مقدار کرنش و از روی عرض از مبدا آن اندازه بلورک را تعیین نماییم.



شکل ۲-۴: الف) تصویری از دستگاه پراش پرتو X مدل ((D8-Advance, ب) محل قرار گرفتن نمونه.

## ۲-۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM)

یکی دیگر از آنالیزهایی که میتوان با استفاده از آن نمونه را از نظر مورفولوژی بررسی کرد میکروسکوپ الکترونی اثر میدان<sup>۱</sup> است که در آن باریکه الکترون های گسیل شده ناشی از گسیل گرما یونی از یک رشته تنگستنی یا فیلامان است، که از اعمال یک میدان الکتریکی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده تونل زنی استفاده می شود که نتیجه آن افزایش بزرگنمایی، و حد تفکیک می باشد.

معمولا برای بدست آوردن بهره هرچه بیشتر برای تولید جریان الکترونی لازم است از فلزی با نوک بسیار تیز استفاده شود و برای جلوگیری از اکسید شدن نوک فلز به خلاء بسیار بالا نیاز است. در اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده، الکترون های ثانویه ایجاد می شوند. پرتو الکترون های ثانویه که از نزدیکی سطح ساطع میشوند حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطح و توپوگرافی سطح نمونه ها هستند، در حالی که پرتوهای الکترونی پس پراکنده اطلاعاتی درباره ترکیبات شیمیایی ماده را دارا می باشند [۲۷].

برای برقراری اتصال الکتریکی میان نمونه و پایه، معمولا سطح نمونه با یک لایه نازک از جنس طلا، کربن یا آلیاژ طلا پوشش داده می شود. همچنین درمورد نمونه های پودری لازم است که بر روی یک لایه نازک از جنس رسانا پخش شده و کاملا خشک شوند [۲۸،۲۹]. در شکل (۲-۵) تصویری از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدان (FESEM) که در این پایان نامه استفاده شده است و همچنین یک طرح شماتیک از اجزای آن نشان داده شده است.

---

<sup>۱</sup>Field Emission Scanning Electron Microscope



شکل ۲-۵: دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدان (FESEM) مستقر در پژوهشکده بوعلی مشهد.

## ۲-۲-۳ طیف مرئی-فرا بنفش (UV-Visible)

طیف نگار نوری دستگاهی نسبتاً ساده است که برای بررسی خواص اپتیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. گستره طول موج تابش پرتو فرا بنفش که از  $200\text{nm}$  شروع و در  $400\text{nm}$  تمام می‌شود و نور مرئی که از طول موج  $400\text{nm}$  شروع و در  $700\text{nm}$  تمام می‌شود، دارای انرژی کافی برای برانگیخته کردن الکترون‌های ظرفیت در اغلب اتم‌ها می‌باشد. بسته به نوع ساختمان شیمیایی جسم، گذارهای الکترونی مختلفی می‌تواند صورت گیرد و محل جذب بستگی به ساختمان شیمیایی ماده دارد. بنابراین از پارامتر طول موجی که حداکثر جذب در آن اتفاق می‌افتد می‌توان برای شناسایی مواد استفاده کرد [۳۰]. با استفاده از طیف‌های جذب، عبور و بازتاب بدست آمده در این آنالیز میتوان برخی از خصوصیات اپتیکی یک نمونه نظیر ضریب شکست، ضریب خاموشی، ضریب جذب و گاف نواری را بدست آورد. هرگاه انرژی فوتون فرودی ( $h\nu$ ) از انرژی گاف نواری ( $E_g$ ) نمونه بیشتر یا برابر

باشد، انرژی فوتون فرودی الکترون‌ها را از نوار ظرفیت به ترازهای خالی در نوار رسانش برانگیخته می‌کند و اگر انرژی آن کمتر از گاف نواری باشد از ماده عبور می‌کند. فرآیند جذب در نیمرساناها به نوع گاف نواری (مستقیم یا غیرمستقیم) ماده بستگی دارد. برای محاسبه گاف نواری نمونه‌ها از رابطه تاوک<sup>۱</sup> (۸-۲) استفاده شد [۳۱-۳۴].

$$(F(R)h\nu)^m = B(h\nu - E_g) \quad (8-2)$$

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (9-2)$$

در این رابطه  $h\nu$  انرژی فوتون فرودی و  $B$  یک ثابت و  $F(R)$  تابع کوبلکا-مانک<sup>۲</sup> است. مقدار  $F(R)$  با استفاده از طیف بازتاب ( $R$ ) و رابطه (۹-۲) بدست آمد. در صورتی که گاف نواری لایه مورد نظر مستقیم باشد ضریب  $m$  برابر ۲ و در صورت غیرمستقیم بودن آن  $m = 0.5$  خواهد بود. با رسم نمودار  $(F(R)h\nu)^m$  بر حسب انرژی فوتون فرودی ( $h\nu$ ) و برون‌یابی بخش خطی این نمودار با محور افقی می‌توان گاف نواری نمونه را به دست آورد:

در شکل (۶-۲) دستگاه UV-Vis مدل Shimadzo ۱۸۰۰ موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود نشان داده شده است که امکان اندازه‌گیری طیف‌های عبور، جذب و بازتاب را در ناحیه طول

<sup>۱</sup>Tuc

<sup>۲</sup>Kubelka-Munk

موجی ۱۱۰۰nm تا ۱۹۰nm را فراهم می کند. این دستگاه شامل دو جایگاه یکی برای قرارگیری نمونه‌ی مرجع و دیگری برای قرارگیری نمونه‌ی شاهد می‌باشد.



شکل ۲-۶: الف) طیف نگار مدل (UV-Vis, 1800) دانشگاه صنعتی شاهرود ب). جایگاه‌های قرارگیری نمونه‌های آزمایشی و شاهد برای تعیین ضرایب عبور و جذب.

## ۲-۲-۴ طیف فوتولومینسانس (PL)<sup>۱</sup>

لومینسانس فرآیند نشر نور از حالت‌های برانگیخته الکترونی است. بسته به اینکه برانگیختگی توسط چه منبع انرژی صورت گرفته باشد، لومینسانس انواع مختلف پیدا میکند. در فوتولومینسانس یکی از پرکاربردترین انواع لومینسانس است، برانگیختگی توسط فوتون نور انجام می‌شود. زمانی که جسمی تا دماهای بالا حرارت داده شود شروع به درخشیدن میکند. آفروختگی شامل، نور قرمز گسیل شده از فلزی است که در کوره یا شعله قرار داده شده است. همچنین نور سفید حاصل از لامپ‌های معمولی نتیجه حرارت دادن رشته‌ی تنگستن درون آنهاست. نور حاصل از خورشید و ستارگان نیز به دلیل فرآیند آفروختگی گسیل می‌گردد. در فرآیند لومینسانس، الکترون‌های ماده هدف که در شرایط

---

<sup>۱</sup>Photoluminescence

معمول در تراز انرژی پایه قرار دارند، با جذب انرژی از یک منبع خاص به حالت‌های برانگیخته میروند. این الکترون‌ها در بازگشت از حالت برانگیخته به حالت پایه، انرژی برانگیختگی را به صورت نور گسیل میکنند. به طور معمول (به جز در موارد خاص) انرژی که موجب برانگیختگی شدن الکترون‌ها شده بیشتر از انرژی است که الکترون‌ها پس از برگشت به حالت پایه ساطع میکنند و دلیل این امر دخالت برخی از اتفاقات درون مولکولی (یا اتمی) از جمله اتلاف انرژی به صورت گرمایی است [۳۳].

در شکل (۷-۲) تصویری از دستگاه فوتولومینسانس استفاده شده در این تحقیق نشان داده شده است.



شکل ۷-۲: دستگاه طیف سنج فوتولومینسانس مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود

## ۵-۲-۲ مشخصه یابی الکتریکی

پتانسیو استات/گالوانو استات یک دستگاه کنترل و اندازه گیری است که جهت تعیین مقاومت الکتریکی ماده نیز استفاده می‌شود. شکل (۸-۲) دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی مدل PGS 2065 واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود را که جهت مشخصه‌یابی جریان-ولتاژ نمونه‌ها در اینکار استفاده شده را نشان می‌دهد. برای تعیین مقاومت سطحی نمونه‌ها ابتدا دو الکتروود روی سطح نمونه ایجاد می‌کنیم و

سپس دو عدد سیم مسی را با استفاده از چسب نقره به الکترودها متصل می کنیم. در مرحله ی بعد سیم های مسی نمونه را به پایانه های دستگاه وصل می شود. سپس با اعمال ولتاژ در یک بازه ی معین و با سرعت روبش قابل تنظیم، جریان عبوری از نمونه ها اندازه گیری می شود. در ادامه با استفاده از رابطه (۱۰-۲) مقاومت نمونه ها محاسبه شد. همچنین حساسیت نوری نمونه ها از رابطه (۱۱-۲) بدست آمده که در آن  $I_L$  جریان در روشنایی و  $I_d$  جریان در تاریکی،  $I_{ph}$  جریان نوری است که از رابطه (۱۲-۲) بدست می آید.

$$R = \frac{I_r - I_1}{V_r - V_1} \quad (10-2)$$

$$S = \frac{I_L - I_d}{I_d} \quad (11-2)$$

$$I_{ph} = I_L - I_d \quad (12-2)$$



شکل ۸-۲: دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی مدل PGS 2065 واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.



# فصل سوم

## مروری بر مقالات

### ۱-۳ ساخت کاتالیست هسته-پوسته ناهمگون ZnO/CuO، و کنترل رشد

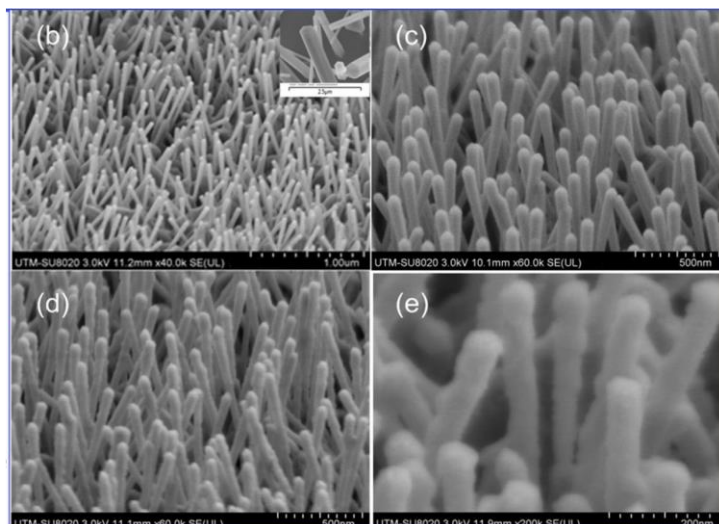
محمد اریف خان<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۸ گزارشی تحت عنوان ساخت کاتالیست هسته-پوسته ناهمگون ZnO/CuO، و کنترل رشد، خواص ساختاری و نوری آن ارائه کردند [۸]. در طی این تحقیق ابتدا نانو سیمهای ZnO به روش CVD بر روی زیرلایه Si رشد داده شد که در طول فرآیند فشار داخل کوره برای تشکیل نانو سیمها ثابت نگهداشته شد. پس از اتمام فرآیند رشد ZnO، نانوفیلم های Cu با ضخامت حدوداً ۲۰ نانومتر با استفاده از سیستم کندوپاش بر روی نانو سیمهای ZnO نشانداده شد که در نتیجه محصول ZnO/Cu حاصل شد. پس از رسوب موفقیت آمیز نانوساختار Cu بر روی ZnO، نانو سیمهای ZnO/CuO به کوره لوله حرارتی CVD برای اکسیداسیون حرارتی منتقل شد که در نهایت نانو سیمهای هسته-پوسته n-Zno/p-CuO بدست آمد [۸].

### ۱-۱-۳ بررسی مورفولوژی

نتایج بدست آمده از آنالیز FE-SEM (شکل ۱-۳) برای نانوسیمهای ZnO قطری حدود ۳۵-۴۵ نانومتر و طول ۷۰۰-۱۳۰۰ نانومتر، و برای ZnO/CuO قطر به ۵۰-۶۵ نانومتر را نشان دادند.

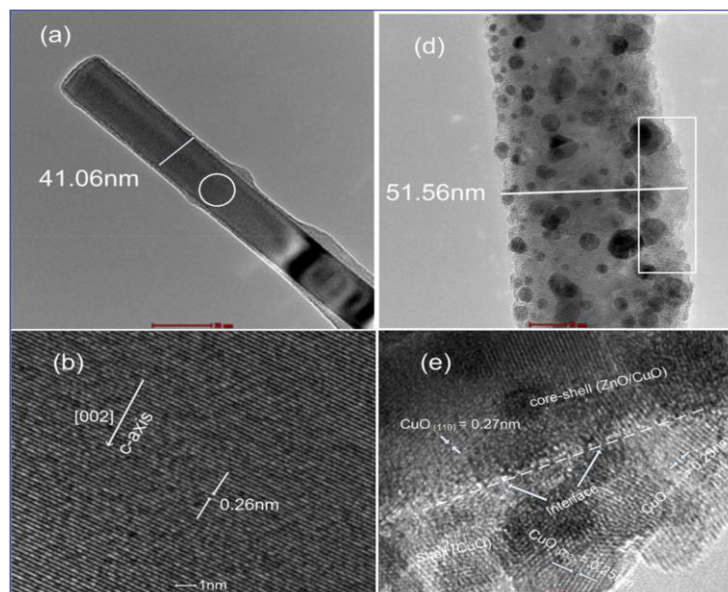
---

<sup>۱</sup>Muhammad Arif Khan



شکل ۳-۱: تصاویر FESEM (الف) از ZnO NWs خالص روی زیرلایه Si و (ب) نانو سیم های ZnO / Cu (ج) و (د) از نانو سیم های هسته- پوسته n-ZnO/p-CuO در دو بزرگنمایی متفاوت [۸].

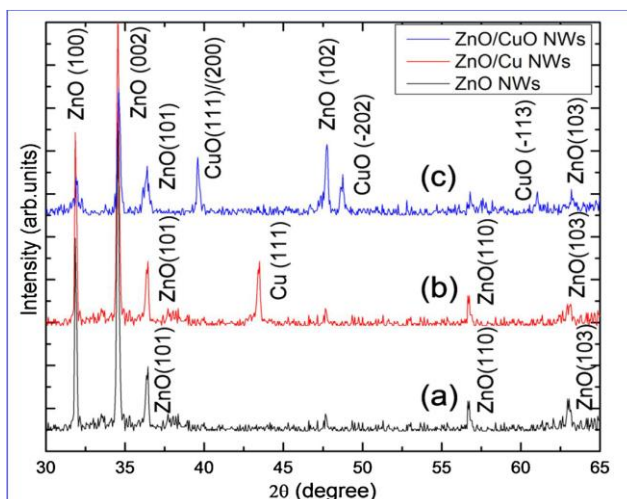
همچنین تصاویر TEM (شکل ۲-۳) قطر حدود ۴۱ نانومتر را برای نانو سیمهای ZnO نشان داد و برای نانو سیمهای هسته-پوسته n-ZnO/p-CuO این میزان ۱۰ نانومتر افزایش پیدا کرد.



شکل ۳-۲: تصویر TEM از ZnO خالص (الف) و تصویر با وضوح بالا از ZnO و نانوسیمهای هسته-پوسته n-ZnO/p-CuO (د) هسته-پوسته n-ZnO/p-CuO با وضوح بالا [۸].

### ۳-۱-۲ بررسی خواص ساختاری

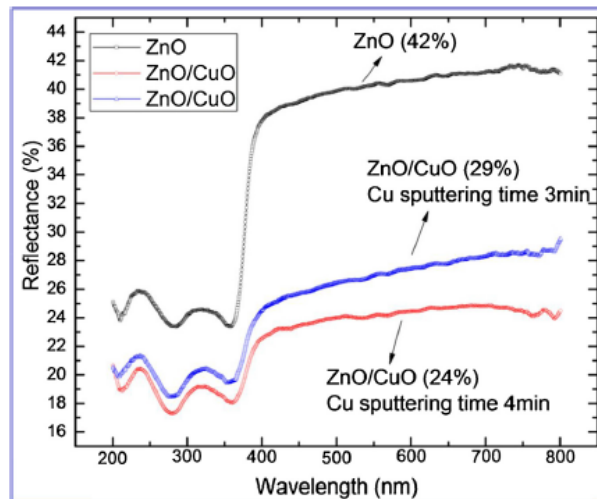
نتایج حاصل از آنالیز XRD نمونه‌ها (شکل ۳-۳) نشان داد که ساختار ZnO طیف بس بلوری با پارامترهای شبکه  $a=b=0.324$  و  $c=0.52$  نانومتر و قله پراش (۰۰۲) نشان دهنده راستای ترجیحی رشد است. همچنین در نمودار مربوط به ZnO/CuO تمام قله‌های پراش ZnO مشاهده شد و تنها یک قله مربوط به مس در موقعیت  $43/3$  درجه مشاهده گردید نشان داد که Cu با موفقیت در بالای سطح ZnO NW انباشته شده است. در طیف مربوط به نمونه‌های ZnO/CuO یک قله پهن مربوط به تشکیل CuO در موقعیت  $38/8$  درجه با اندیس‌های (۲۰۰) (۱۱۱) و مقادیر ثابت شبکه ۰/۴۸۹ nm،  $a=0.489$  nm،  $b=0.342$  nm و  $c=0.513$  و دو قله دیگر در موقعیت‌های  $48/85$  و  $61/85$  درجه با اندیس‌های (۲۰۲) و (۱۱۳) مشاهده گردید.



شکل ۳-۳: طیف اشعه ایکس (XRD)، (a) آرایه های نانوسیم خالص ZnO (b) آرایه های نانو سیم هسته- پوسته ZnO/CuO - (c) آرایه های نانو سیم هسته-پوسته ZnO/Cu

### ۳-۱-۳ خواص اپتیکی

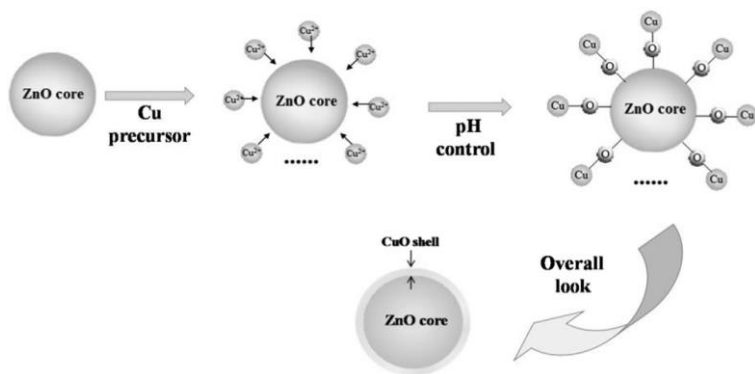
بررسی ها آنالیز UV-Vis نمونه ها حاکی از آن بود که طیف بازتاب  $ZnO$  خالص در  $378\text{nm}$  افزایش چشمگیر داشته و پس از طول موج های حدود  $420\text{nm}$  ویژگی بازتابنده ای را به نمایش می گذارند. (شکل ۳-۴). با افزایش زمان کندوپاش Cu و سپس اکسیداسیون حرارتی شدت طیف بازتاب کاهش می یابد. بعد از انباشت CuO بر روی آرایه های  $ZnO$ ، میزان بازتاب از هسته-پوسته کاهش یافته، در حالیکه بازده جذب آنها افزایش یافته است.



شکل ۳-۴: طیف بازتاب ZnO و ZnO/CuO

## ۲-۳ سنتز و بررسی هسته و پوسته نانو کره های ZnO/CuO

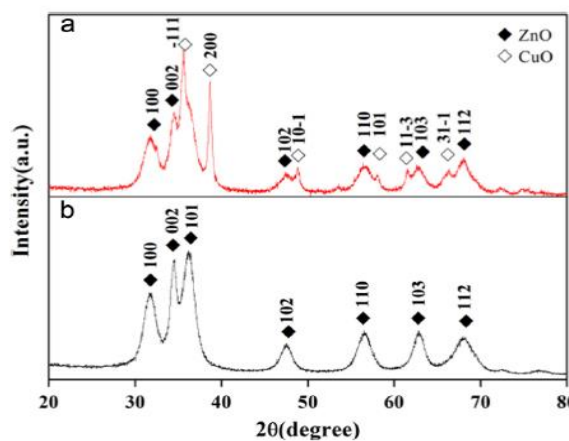
در سال ۲۰۱۶ هونگ لی<sup>۱</sup> و همکارانش به مطالعه درباره سنتز و بررسی هسته و پوسته نانو کره های ZnO/CuO پرداختند [۳۴] در این پژوهش ابتدا هسته های ZnO با استفاده از روش سل-ژل آماده شدند و در نهایت با استفاده از یک روش شیمیایی نانوکامپوزیت پودری هسته \_پوسته ZnO - CuO پس از خشک شدن در دمای 60 °C بدست آمد. در شکل (۳-۵) یک طرح شماتیک از این فرایند نشان داده شده است.



شکل ۳-۵: طرحی شماتیک از روند رشد نانو کامپوزیت هسته-پوسته [۳۴].

### ۳-۲-۱ بررسی ساختاری

نتایج بدست آمده از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه ها در شکل (۳-۶) آمده است. در الگوی مربوط به نمونه ZnO خالص تمامی قله های مربوط به تبلور ZnO قابل مشاهده است. همچنین الگوی XRD نانو کامپوزیت ZnO/CuO نیز علاوه بر ZnO قله های پراش اکسید مس (CuO) نیز مشاهده میشود که این به معنی تشکیل ساختار ZnO/CuO می باشد.

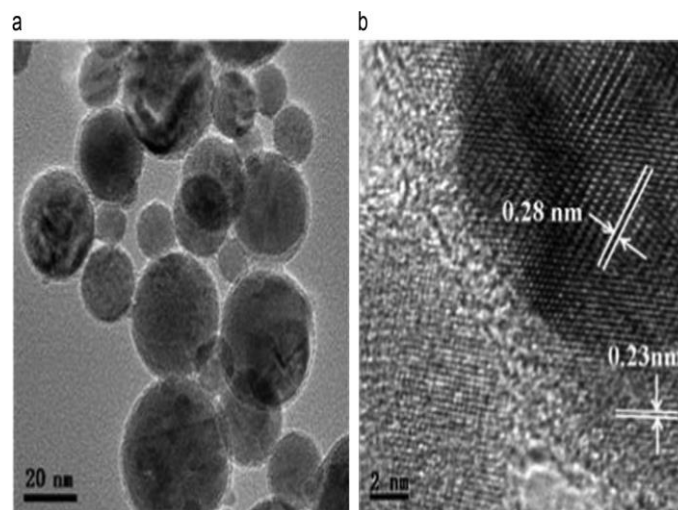


شکل ۳-۶: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، (الف) نانو کامپوزیت هسته-پوسته ZnO/CuO، (ب)

نمونه ZnO خالص [۳۴].

### ۲-۲-۳ بررسی ساختاری

تصاویر بدست آمده از (شکل الف) آنالیز TEM نمونه‌ها در شکل (۳-۸) نشان داده شده است. تصویر TEM از هسته-پوسته  $ZnO/CuO$  نشان می‌دهد که قطر ۲۰ تا ۵۰ نانومتر است. در شکل (ب) تصویر TEM با وضوح بالا از هسته (ZnO) و پوسته (CuO) نشان داده شده که فاصله صفحات ZnO حدود ۰/۲۸ نانومتر و فاصله صفحات CuO نیز در حدود ۰/۲۳ نانومتر بدست آمده است.

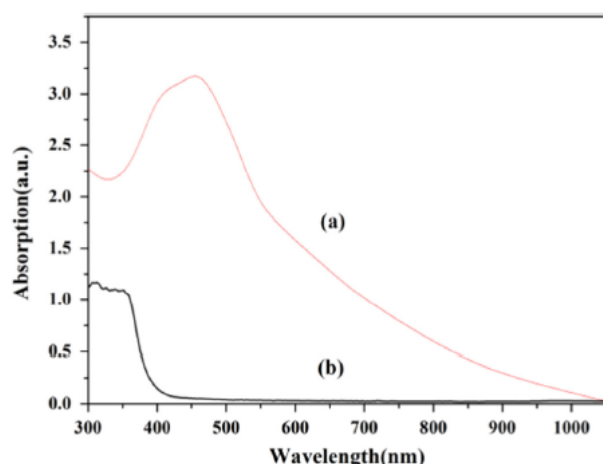


شکل ۳-۷: (الف) تصویر TEM از هسته-پوسته  $ZnO/CuO$  و (ب) تصویر TEM از هسته-پوسته  $ZnO/CuO$  با وضوح بالا. [۳۴].

### ۳-۲-۳ بررسی خواص اپتیکی

نتیجه آنالیز UV-Vis نمونه‌ها در شکل (۳-۸) آمده است. دامنه پاسخ نوری ZnO در محدوده ۳۹۰ تا ۴۱۰ نانومتر با گاف نواری ۳/۲eV می‌باشد. همچنین طیف جذب هسته-پوسته  $ZnO/CuO$  نشانگر جذب بالای این نمونه در ناحیه مرئی تا مادون قرمز با گاف نواری ۱/۹eV می‌باشد.





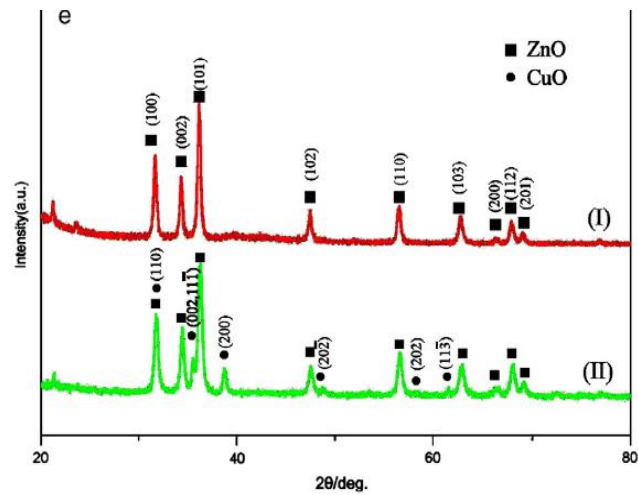
شکل ۳-۸: طیف جذب، (الف) هسته-پوسته ZnO-CuO، (ب) ZnO خالص [۳۴].

### ۳-۳ آماده سازی و فعالیت فوتوکاتالیستی در باره ZnO/CuO

در سال ۲۰۱۲ چاو ژانگ<sup>۱</sup> و همکارانش به مطالعه درباره آماده سازی و فعالیت فوتوکاتالیستی در باره ZnO/CuO پرداختند که طی آن توانستند به روش هیدروترمال هسته-پوسته های ZnO-CuO را رشد دهند و سپس خواص ساختاری و مورفولوژی آنها را بررسی کردند. [۳۵].

### ۳-۳-۱ بررسی خواص ساختاری

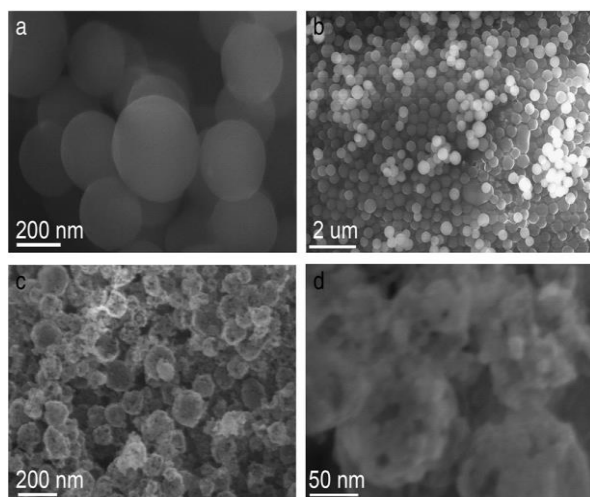
در نتایج بدست آمده از آنالیز XRD در شکل (۱۰-۳) تمام قله های مربوط به تشکیل ZnO و CuO مشاهده شد. آنها اندازه بلورهای ZnO را با استفاده از فرمول شرر محاسبه و با نتایج TEM مقایسه کردند و بیان نمودند که در تطابق با یکدیگر هستند.



شکل ۳-۹: الگوی XRD، (الف) نانو کره های ZnO، (ب) هسته-پوسته های ZnO/CuO [۳۵].

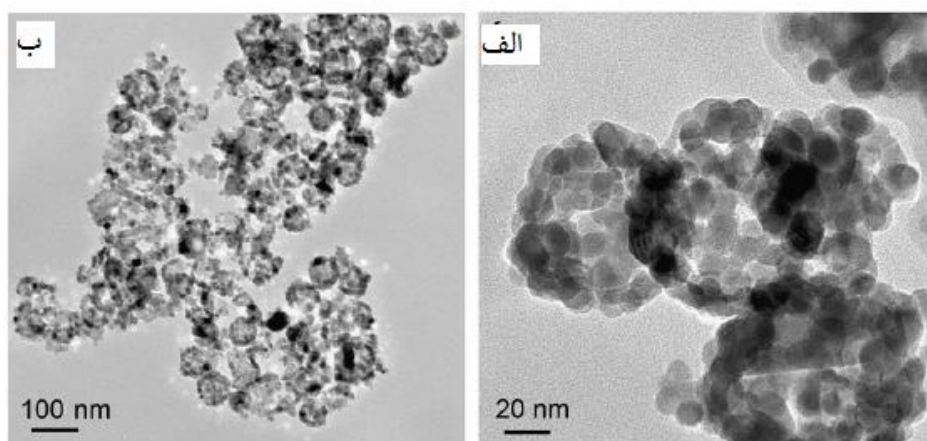
### ۳-۳-۲ بررسی مورفولوژی

تصاویر بدست آمده از آنالیز FESEM حضور کره های توخالی ZnO خالص با قطر حدود ۱۰۰nm و ضخامت پوسته حدود ۸۰nm و ساختار کروی توخالی کامپوزیت ZnO/CuO را بعد از بازپخت در دمای ۵۰۰ °C را نشان دادند (شکل ۳-۱۱).



شکل ۳-۱۰: تصاویر SEM (الف و ب) از کره های توخالی بزرگ ZnO به دست آمده بعد از عملیات بازپخت، (ج) و (د) از کامپوزیت ZnO-CuO بعد از بازپخت [۳۵].

نتایج بدست آمده از آنالیز TEM نیز تشکیل کره های توخالی ZnO را نشان داد. این تصاویر نشان داد که که پوسته از نانو ذرات حدوداً ۱۳nm تشکیل شده است (شکل ۱۲-۳).



شکل ۳-۱۱: تصاویر TEM (الف) از کره های توخالی بزرگ ZnO با مقیاس ۲۰nm و (ب) با مقیاس ۱۰۰nm [۳۵]



# فصل چهارم

روش سنتز نمونه ها

نتایج و بحث

## ۱-۴ مقدمه

در این فصل ابتدا به نحوه سنتز نمونه ها به روش های رسوب گذاری بخار شیمیایی، تبخیر حرارتی و کندوپاش پرداخته شده است، سپس نتایج بررسی خواص ساختاری، مورفولوژی، اپتیکی و الکتریکی نمونه های نانو کامپوزیت هسته-پوسته ZnO/CuO مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

در اینکار با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) خواص ساختاری نمونه ها بررسی شد و ثابت های شبکه، نوع ساختار، اندازه متوسط بلورک ها، کرنش در شبکه بلوری و چگالی دررفتگی ها محاسبه شدند. از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM) برای بررسی مورفولوژی نمونه ها استفاده شد. همچنین از دستگاه طیف سنج ناحیه مرئی-فرابنفش و اندازه گیری طیف های فوتو نورتابی به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه ها مورد استفاده قرار گرفت. برای بررسی خواص الکتریکی نمونه ها از دستگاه مشخصه یابی الکتریکی پتانسیو استات/گالوانو استات (I-V) استفاده شد.

## ۲-۴ سنتز به روش رسوب گذاری بخار شیمیایی (CVD)

ابتدا زیرلایه ها به مدت ۱۰ دقیقه در محلول آب و اتانول در حمام التراسونیک قرار داده شدند، پس از آبکشی با آب مقطر، سیلیکون ها به مدت ۲ دقیقه در محلول (HF) رقیق شده غوطه ور شدند و بعد از آبکشی دوباره با آب مقطر، در محلول (HNO<sub>3</sub>) و آب مقطر به مدت ۲ دقیقه جوشانده شد. و پس از آبکشی نهایی خشک سازی شدند.

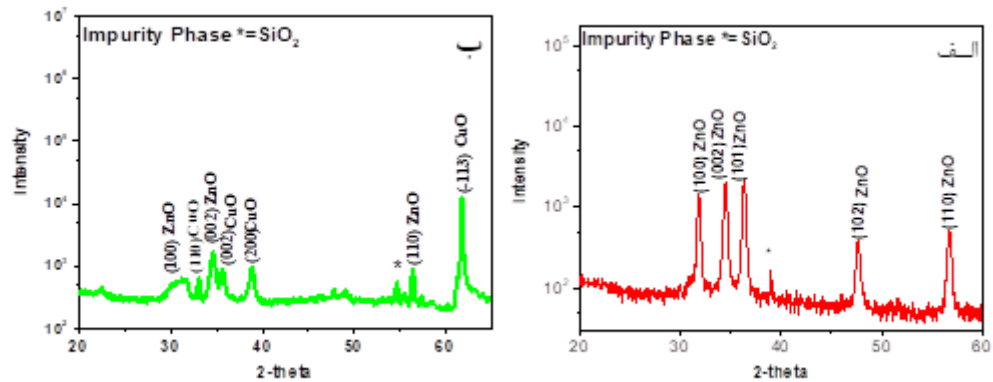
در این کار نمونه های هسته-پوسته ZnO/CuO به روش CVD با استفاده از پودر روی (Zn) خالص (۹۹٪/۹۹Marck) در یک کوره تیوپی به قطر ۷cm و طول ۱۲۰cm رشد داده شدند. برای

اینکار ۲gr پودر روی درون بوته‌ایی از جنس آلومینا ریخته شد و این بوته در مرکز کوره تیوبی قرار داده شد. از صفحات سیلیکونی (Si) نوع n با جهتگیری بلوری (۱۰۰) به عنوان زیرلایه استفاده شد. پیش از انجام فرایند رشد، ابتدا زیرلایه ها جهت از بین بردن چربی ها و ناخالصی ها شسته شدند. فاصله بوته از زیرلایه در حالت بهینه ۱۶cm انتخاب گردید و از گاز آرگون (Ar) خالص به عنوان گاز حامل و از اکسیژن خالص به عنوان گاز واکنش دهنده استفاده شد. فشار محفظه حین فرآیند لایه نشانی ۶/۵bar و دمای محفظه با نرخ گرمایی ۱۰°C/min تحت گاز آرگون با نرخ ۱۳۵Scm به دمای ۸۰۰ °C رسانیده شد. نرخ شار گاز اکسیژن به درون محفظه راکتور واکنش ۲۰Scm و مدت زمان لایه نشانی ۸۰ دقیقه انتخاب شد که در نهایت یک لایه سفید یا شیری رنگ از ZnO بدست آمد. در مرحله بعد لایه مس (Cu) را به روش کندوپاش تحت فشار کاری  $10^{-3} \times 7/2$  با نرخ شارش گاز آرگون برابر ۱۵Scm به مدت ۱۰ دقیقه بر روی لایه ZnO آماده شده در مرحله قبل انباشت شد. سپس نمونه ZnO/Cu تحت شار گاز آرگون با نرخ ۱۳۵Scm و گاز اکسیژن با نرخ شارش ۲۰Scm در دمای ۴۰۰°C به مدت ۱ ساعت بازپخت شد که در نهایت هسته-پوسته های نانوکامپوزیت ZnO/CuO بدست آمد.

## ۱-۲-۴ بررسی الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوهای پراش پرتو X نمونه های تهیه شده به روش (CVD) در شکل ۱-۴ نشان داده شده است. قله های موجود در طرح پراش مربوط به اکسید روی (شکل ۱-۴-الف) تشکیل ساختار شش گوشه شامل قله های پراش از صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲) و (۱۱۰) را (شماره کارت استاندارد ۱۴۵۱-۳۶) نشان می دهد. همچنین الگوی پراش پرتو ایکس (شکل ۱-۴-ب) مربوط به نمونه نانو کامپوزیت هسته-پوسته ZnO/CuO تشکیل نانو ذرات اکسید مس با ساختار تک میلی

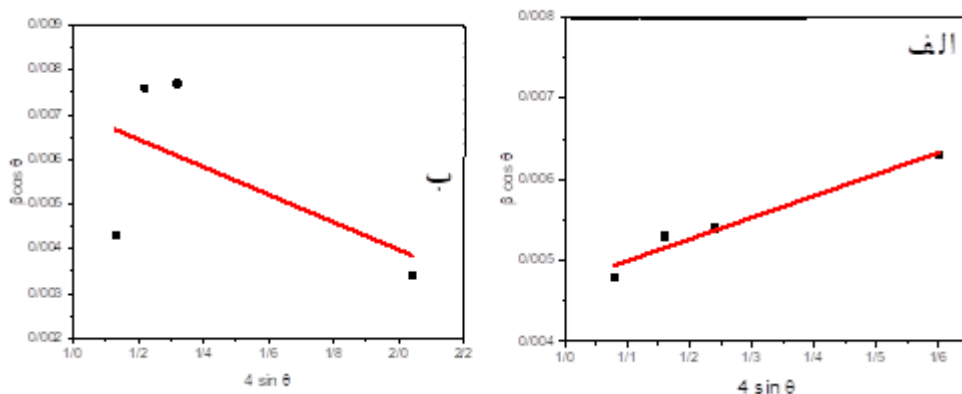
شامل قله های پراش از صفحات (۱۱۰) و (۲۰۰)، (۰۰۲) و (۱۱۳-) را (شماره کارت استاندارد ۰۶۶۱-۰۵) نشان می دهد که در توافق با کارهای مشابه است [۸]. شدت زیاد و عرض باریک قله های پراش ZnO می تواند نشان دهنده بلورینگی خوب نانوساختارهای ZnO سنتز شده باشد. همچنین در ساختار نانوکامپوزیت یک قله پراش مربوط به فاز ناخالص SiO<sub>2</sub> (مربوط به زیرلایه) مشاهده می شود.



شکل ۴-۱: الگوهای پراش پرتو X (الف) نمونه ZnO، (ب) نانوکامپوزیت هسته پوسته ZnO/CuO.

با استفاده از داده های الگوی XRD نمونه ها و داده های وابسته به تمامی قله های پراش ZnO و همچنین داده های قله های پراش (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۱۰) و (۱۱۳-) مربوط به CuO اندازه متوسط بلورک ها با کمک رابطه شرر (۲-۳) و ثابت های شبکه به کمک رابطه (۲-۲) محاسبه شدند. کرنش و چگالی دررفتگی نمونه ها نیز با استفاده از روابط (۲-۴) و (۲-۵) محاسبه شدند که نتایج مربوطه در جدول (۴-۱) گزارش شده است. اندازه متوسط بلورک ها و همچنین کرنش های شبکه بلوری برای نمونه های سنتز شده با استفاده از داده های XRD با استفاده از رابطه ویلیام سون-هال نیز به دست آمدند. در شکل ۴-۲ نمودارهای  $4\sin\theta - \beta\cos\theta$  برای نمونه های ZnO و نانوکامپوزیت نشان داده شده است. نتایج به دست آمده از این بررسی نیز در جدول ۴-۱ گزارش شده است.





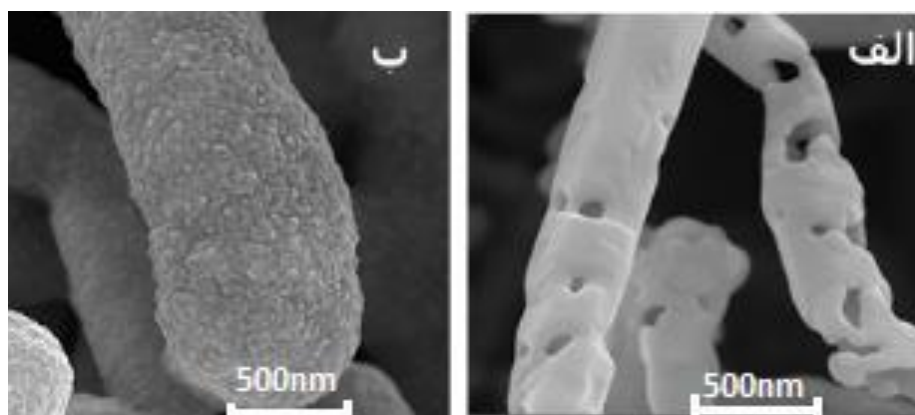
شکل ۴-۲: منحنی‌های ویلیامسون-هال برای نمونه‌های (الف) ZnO لایه و (ب) CuO.

جدول ۴-۱: پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای نمونه‌های ZnO و نانو کامپوزیت ZnO/CuO

نمونه	نانو کامپوزیت		
	لایه ZnO	ZnO	CuO
اندازه متوسط بلورک شرر (nm)	۲۵/۶۹	۱۹/۸	۲۹/۲۱
اندازه متوسط بلورک ویلیامسون-هال (nm)	۲۹/۴۸	۹/۵	۱۹/۵۲
ثابت شبکه a (Å)	۳/۲۴۹	۳/۲۴۹	۴/۶۸۴
ثابت شبکه b (Å)	۳/۲۴۹	۳/۲۴۹	۳/۴۲۵
ثابت شبکه c (Å)	۵/۲۰۶	۵/۲۰۶	۵/۱۲۹
چگالی دررفتگی <sup>-۳</sup> (nm) × ۱۰	۱/۵	۲	۱/۱
کرنش <sup>(۱۰<sup>-۳</sup>)</sup>	۵	۶	۷
کرنش ویلیامسون- هال <sup>(۱۰<sup>-۳</sup>)</sup>	۲	-۱/۵	-۳

## ۲-۲-۴ بررسی مورفولوژی نمونه ها

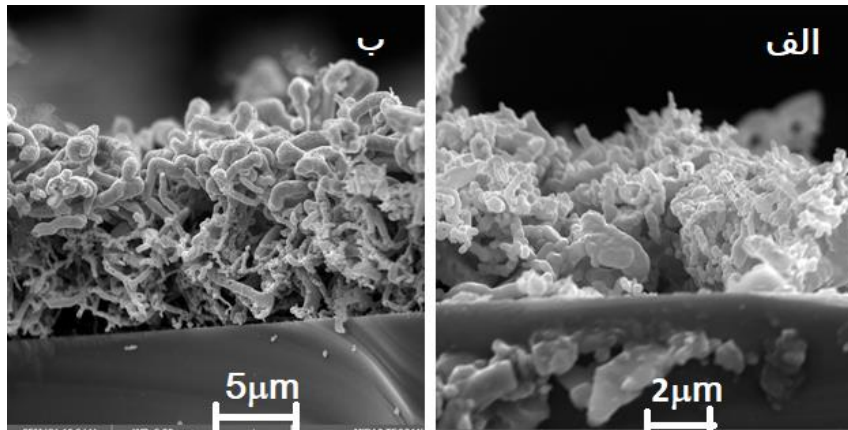
جهت بررسی مورفولوژی لایه ها، تصاویر FESEM از سطح آنها ثبت گردید که تصاویر مربوطه در شکل ۳-۴ نشان داده شده است. تصاویر بدست آمده از آنالیز FESEM مربوط به نمونه ZnO خالص تشکیل نانورشته‌های اکسید روی ( با قطر متوسط ۵۰۰nm ) که حفره‌هایی نیز در سطح آنها دیده می‌شود را نشان می‌دهد. همچنین تصاویر FESEM از سطح نانو کامپوزیت هسته-پوسته ZnO/CuO (شکل ۳-۴-ب) نشان می‌دهد که ذرات اکسید مس (CuO) با ابعاد حدود ۵۰nm سطح نانورشته‌های اکسید روی را پوشانیده است.



شکل ۳-۴: تصاویر FE-SEM از (الف) نانورشته‌های ZnO خالص و (ب) نانو کامپوزیت های ZnO/CuO در

مقیاس ۵۰۰nm.

همچنین بررسی ضخامت لایه‌ها نشان داد که لایه ZnO خالص ضخامتی حدود  $4\mu m$  را نشان می‌دهد و با حضور CuO این میزان تا حدود  $1\mu m$  افزایش یافته و به حدود  $5\mu m$  می‌رسد (شکل ۴-۴).

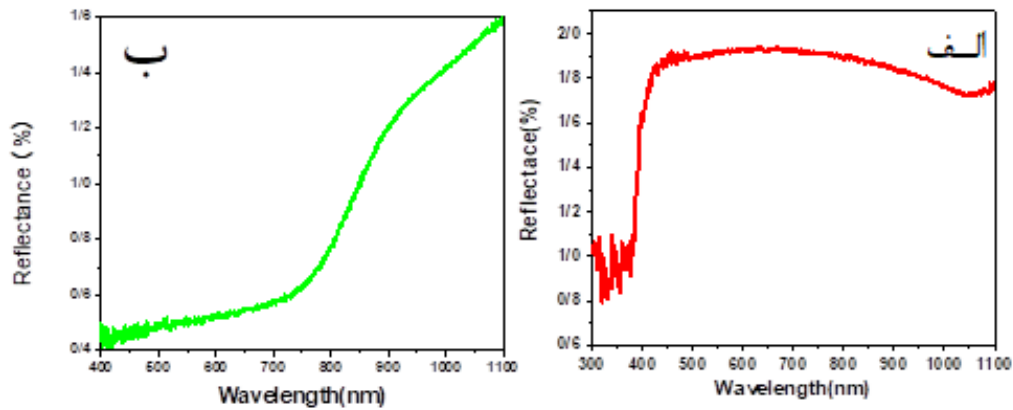


شکل ۴-۴: تصاویر FE-SEM از مقطع عرضی نمونه های (الف) نانو رشته های ZnO خالص و (ب) نانو کامپوزیت های ZnO/CuO

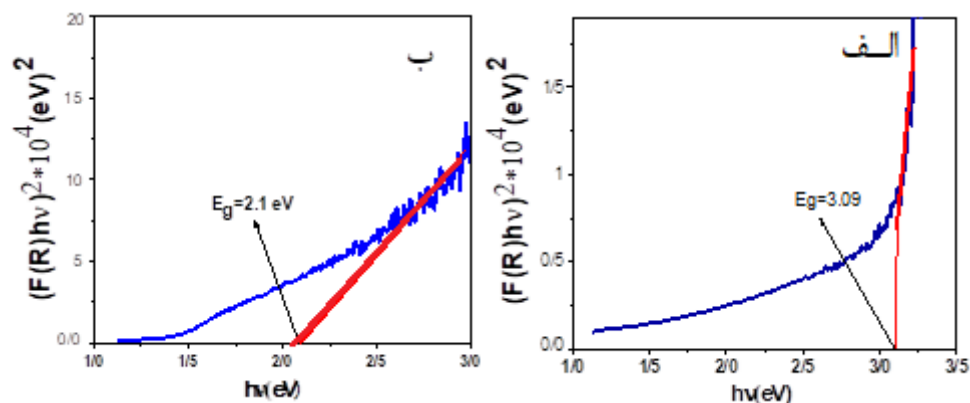
### ۳-۲-۴ خواص اپتیکی نمونه ها

خواص اپتیکی نمونه ها نیز طیف سنجی UV-Vis بررسی شد. طیف بازتاب نمونه ZnO خالص در شکل ۴-۵-الف نشان داده شده است. همانگونه که در این شکل دیده می شود تقریباً از ناحیه طول موجی بزرگتر از ۳۸۰nm (حدود لبه جذب اکسید روی) طیف بازتاب نمونه افزایش چشمگیری نشان می دهد. کاهش شدید بازتاب در طول موج های کمتر از ۳۸۰nm مربوط به جذب لبه نواری توسط گذار های بین نواری است. گاف نواری نمونه نانو لوله ZnO با استفاده از رابطه کوبلکا-مانک (۲-۹) بدست آمد. برای این کار نمودار  $(F(R)h\nu)^2 - h\nu$  رسم شد و از برونمایی قسمت خطی آن با محور انرژی گاف نواری نمونه تخمین زده شد. نمودار مربوطه در شکل ۴-۶-الف نشان داده شده است. مقدار گاف بدست آمده از این روش برابر ۳/۰۹ eV می باشد که در توافق با مقادیر گزارش شده برای نانو ساختارهای ZnO است [۸]. در ادامه طیف بازتاب نانوکامپوزیت ZnO/CuO نیز اندازه گیری شد (شکل ۴-۵-ب) و سپس گاف نواری آن با استفاده از نمودار  $(F(R)h\nu)^2 - h\nu$  برابر ۲/۱ eV

بدست آمد (شکل ۴-۶-ب). حضور CuO در نانوکامپوزیت ZnO/CuO باعث کاهش گاف نواری این نمونه شده است که در توافق با گزارش های دیگران است [۳۴].



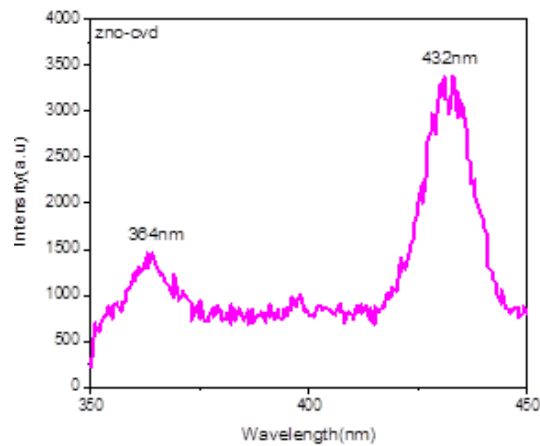
شکل ۴-۵: طیف های بازتاب (الف) نانو رشته خالص ZnO، (ب) نانو کامپوزیت هسته-پوسته ZnO/CuO



شکل ۴-۶: نمودارهای  $(F(R)h\nu)^2 - h\nu$ ، (الف) نانو رشته ZnO خالص، (ب) کامپوزیت ZnO/CuO

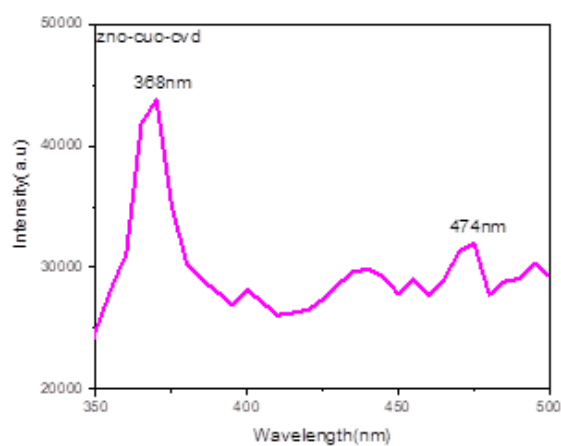
شکل (۴-۷) طیف فوتولومینسانس نانو رشته های ZnO سنتز شده به روش CVD در محدوده طول موجی ۳۵۰nm-۴۵۰nm در دمای اتاق را نشان می دهد. در این طیف یک قله با شدت بیشتر در ناحیه مرئی (طول موج ۴۳۲nm) و قله دیگر با شدت کمتر در ناحیه فرابنفش در (طول موج ۳۶۴nm) مشاهده می شود. قله در ناحیه مرئی به حضور قابل توجه نواقص بلوری مانند تهی جای

اکسیژن و روی در این نمونه نسبت داده می شود. قله موجود در ناحیه فرابنفش نیز مربوط به گذار بین نواری در محدوده گاف نواری ZnO می باشد [۳۶].



شکل ۴-۷: طیف فوتولومینسانس نانو رشته های ZnO سنتز شده در اینکار.

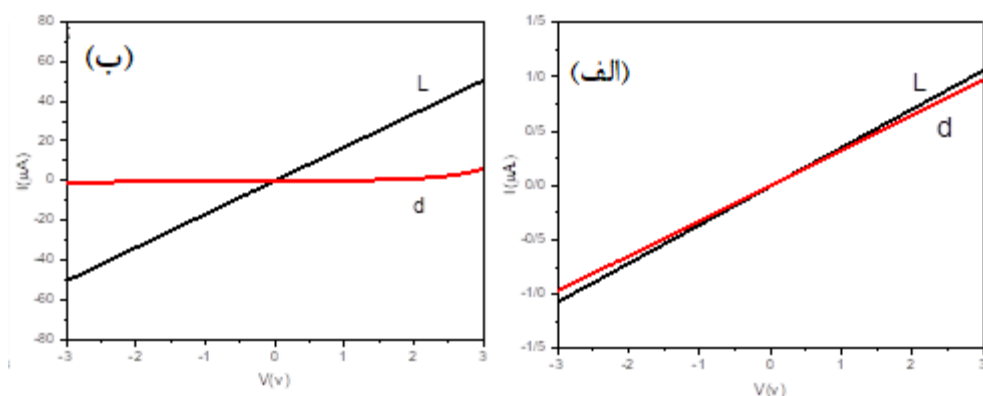
در شکل ۴-۸ طیف فوتولومینسانس مربوط به نانو کامپوزیت هسته-پوسته ZnO/CuO نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود با اضافه شدن اکسید مس به اکسید روی شدت نسبی قله موجود در ناحیه مرئی وابسته به نواقص بلوری در کامپوزیت ZnO/CuO کاهش و شدت قله در ناحیه فرابنفش افزایش یافته است.



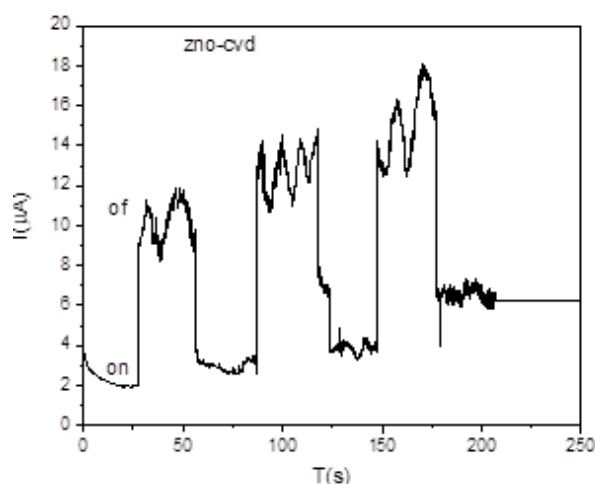
شکل ۴-۸: طیف فوتولومینسانس نانو کامپوزیت هسته-پوسته ZnO/CuO سنتز شده در اینکار.

#### ۴-۲-۴ بررسی خواص الکتریکی نمونه ها

نمودار جریان-ولتاژ نمونه ها در بازه ۳- تا ۳ ولت تحت تابش نور و در تاریکی توسط دستگاه پتاسیواستات (I-V) اندازه گیری شد (شکل ۴-۹) و مقاومت آنها نیز توسط رابطه (۲-۱۰) بدست آمد. همچنین نمودار جریان بر حسب زمان نمونه ها تحت ولتاژ ۵V و تابش لامپ هالوژن با دوره تناوب ۲۰ ثانیه روشن و خاموش شدن نیز اندازه گیری شد (شکل ۴-۱۰) و حساسیت نوری نمونه ها از رابطه (۲-۱۲) بدست آمد. پارامتر های الکتریکی بدست آمده با استفاده از این نتایج در جدول ۴-۳ گزارش شده است. حساسیت در برابر نور برای نانولوله های ZnO و ZnO/CuO اندازه گیری شد. نتایج بدست آمده نشان دادند که نمونه های هسته-پوسته حساسیت قابل توجهی نسبت به نور از خودشان نشان نمی دهند در حالی که حساسیت نانولوله های خالص ZnO در مقابل نور قابل توجه است. نمودار جریان بر حسب زمان تحت تابش لامپ هالوژن برای نمونه خالص ZnO نیز حساسیت این نمونه در مقابل تابش لامپ هالوژن را نشان می دهد. مقادیر مقاومت نمونه ها نیز با استفاده از نتایج اندازه گیری ها در جدول ۴-۳ گزارش شده است [۳۶،۳۷].



شکل ۴-۹: نمودارهای جریان بر حسب ولتاژ (الف) نانولوله های ZnO و (ب) نانو کامپوزیت هسته-پوسته ZnO/CuO. (d) معرف تاریکی و L معرف روشنایی می باشد).



شکل ۴-۱۰: نمودار جریان بر حسب زمان تحت تابش لامپ هالوزن برای نانورشته های ZnO.

جدول ۴-۲: پارامترهای اندازه گیری شده از بررسی های الکتریکی برای نمونه های ZnO و ZnO/CuO.

نام نمونه	ZnO	ZnO/CuO
مقاومت (روشنایی) ( $\times 10^5 \Omega$ )	۲۴	۳
مقاومت (تاریکی) ( $\Omega$ ) ( $\times 10^5$ )	۲۵	۶
حساسیت نوری	۳/۵۴	-

مقادیر گزارش شده در جدول ۴-۲ نشان می دهد که رسانندگی در نمونه های ZnO و ZnO/CuO در حالت روشنایی افزایش داشته است. همچنین هیچ حساسیت نوری برای نمونه هسته-پوسته ZnO/CuO مشاهده نشد.

### ۳-۴ سنتز به روش انباشت بخار فیزیکی (PVD)

در این کار از زیر لایه های سیلیکونی استفاده شد، بنابراین قبل از شروع فرایند رشد، زیر لایه های سیلیکونی (Si) مانند روش های قبلی جهت از بین بردن چربی و ناخالصی های موجود شستشو داده شدند. سپس نانو ساختار های اکسید روی توسط روش PVD با قرار دادن ۰/۵ گرم قرص Zn در

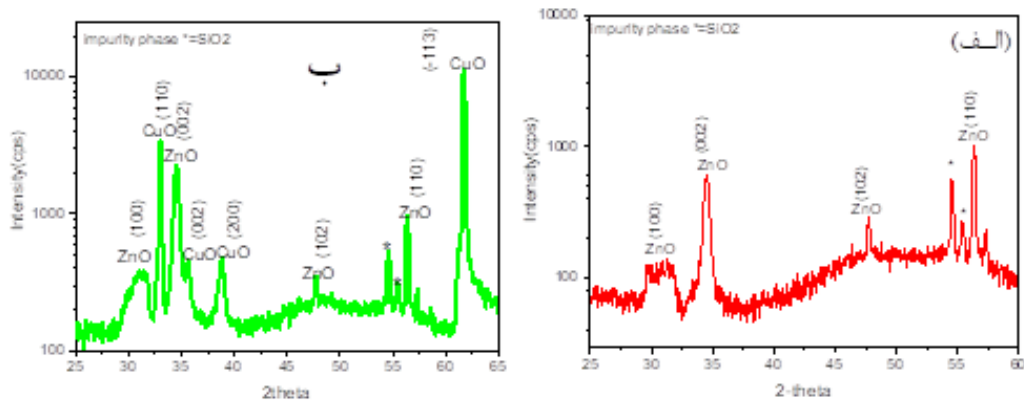
قایفک دستگاه تحت خلا با فشار  $1 \times 10^{-4}$  torr و تور و جریان  $240 \text{ A}$  بر روی زیر لایه های سیلیکونی (Si) رشد داده شدند. سپس لایه های انباشته شده در یک کوره تیویی به مدت ۳ ساعت در دمای  $500^\circ \text{C}$  در اتمسفر گاز اکسیژن با نرخ شارش  $50 \text{ sccm}$  بازپخت شدند. بدین ترتیب انتظار می رود یک لایه ZnO بر روی بستر سیلیکونی تشکیل شود. در ادامه کار یک لایه Cu با قرار دادن  $0.2$  گرم مس در قایفک دستگاه تبخیر حرارتی و تحت خلا  $1 \times 10^{-4}$  torr و  $1/6 \times 10^{-4}$  torr و جریان  $153 \text{ A}$  بر روی لایه های ZnO تهیه شده در مرحله قبل لایه نشانی شدند. نمونه های ZnO/Cu بدست آمده دوباره در یک کوره تیویی تحت خلا به مدت ۱ ساعت در دمای  $400^\circ \text{C}$  در اتمسفر شامل گازهای آرگون (Ar) با نرخ شار  $135 \text{ sccm}$  و اکسیژن با نرخ شار  $20 \text{ sccm}$  قرار داده شدند تا در نهایت لایه های کامپوزیت ZnO/CuO تشکیل شوند.

#### ۴-۳-۱ بررسی طیف پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه های هسته-پوسته

### ZnO/CuO

الگوی های پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به لایه نازک ZnO و نانو کامپوزیت ZnO/CuO تهیه شده به روش تبخیر حرارتی فیزیکی در شکل ۴-۱۱ نشان داده شده است. قله های پراش از صفحات  $(100)$ ،  $(002)$ ،  $(102)$ ،  $(110)$  موجود در الگوی پراش نمونه اکسید روی تشکیل ساختار شش گوشه را نشان می دهد (مطابق با شماره کارت استاندارد ۱۴۵۱-۳۶). همچنین الگوی XRD کامپوزیت ZnO/CuO علاوه بر قله های پراش ساختار شش گوشه ZnO شامل قله های پراش ساختار تک میلی اکسید مس  $(110)$ ،  $(002)$ ،  $(200)$ ،  $(-113)$  است (مطابق با شماره کارت استاندارد ۰۵-۰۶۶۱) نیز می باشد [۸]. همچنین الگوی XRD هر دو نمونه شامل قله کوچک پراش مربوط به تشکیل فاز ناخالصی  $\text{SiO}_2$  نیز می باشد.

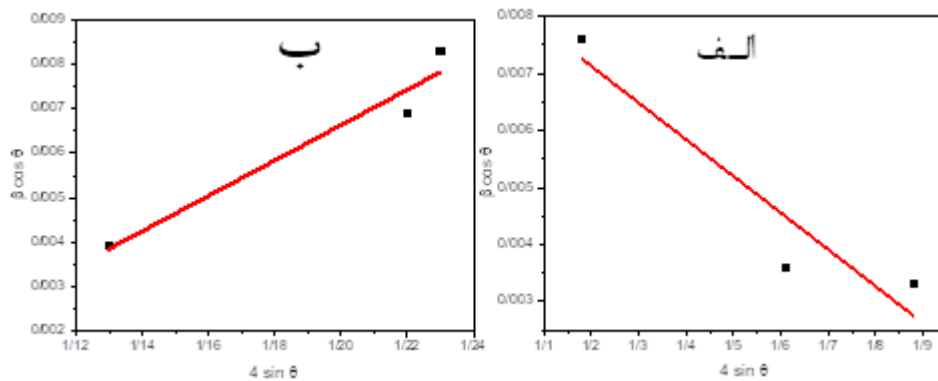




شکل ۴-۱۱: الگوی های پراش پرتو ایکس (XRD)، (الف) لایه نازک ZnO ، (ب) نانوکامپوزیت های ZnO/CuO

با استفاده از قله های پراش (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۲)، (۱۱۰) و قله های پراش (۱۱۰)، (۰۰۲)، (۲۰۰) و (-۱۱۳) نانوکامپوزیت CuO اندازه متوسط بلورک ها از رابطه شرر (۲-۳) و ثابت های شبکه (a,b,c) از رابطه (۲-۲) محاسبه شدند. کرنش و چگالی دررفتگی نمونه ها نیز با استفاده از روابط (۲-۴) و (۲-۵) بدست آمده که نتایج آن در جدول (۴-۳) گزارش شده است.

اندازه متوسط بلورک ها و همچنین کرنش در شبکه بلوری برای نمونه های سنتز شده با استفاده از داده های XRD با روش ویلیام سون-هال نیز به دست آمد. در شکل ۴-۱۲ نمودارهای  $\beta \cos\theta - 4 \sin\theta$  برای نمونه های ZnO و CuO نشان داده شده است. نتایج به دست آمده از این بررسی نیز در جدول ۴-۴ گزارش شده است. اختلاف در اندازه متوسط دانه ها نشانگر حضور کرنش در شبکه بلوری است. علامت منفی در مقدار کرنش بدست آمده به معنای تراکمی بودن نوع کرنش در ساختار بلوری ZnO است.



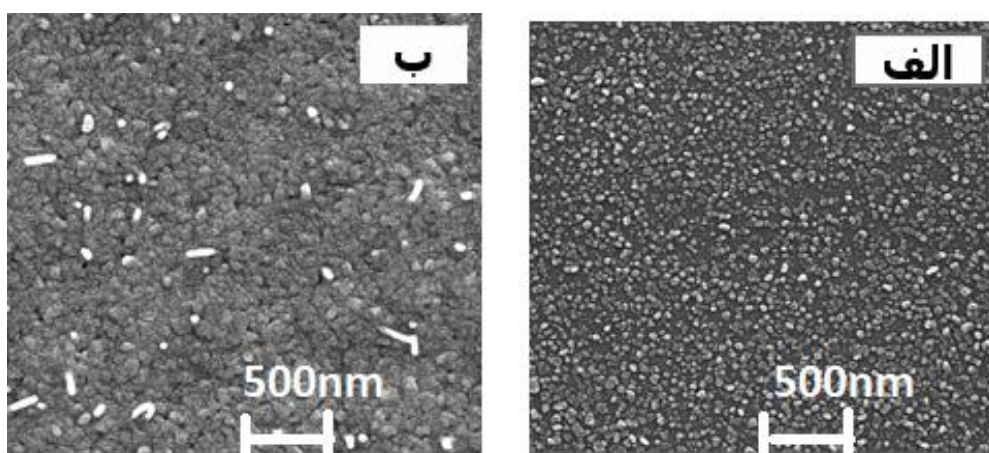
شکل ۴-۱۲: منحنی‌های ویلیام-سون-هال برای نمونه‌های (الف) ZnO لایه و (ب) CuO.

جدول ۴-۳: نتایج حاصل از محاسبه پارامترهای ساختاری نمونه‌های ZnO و ZnO/CuO.

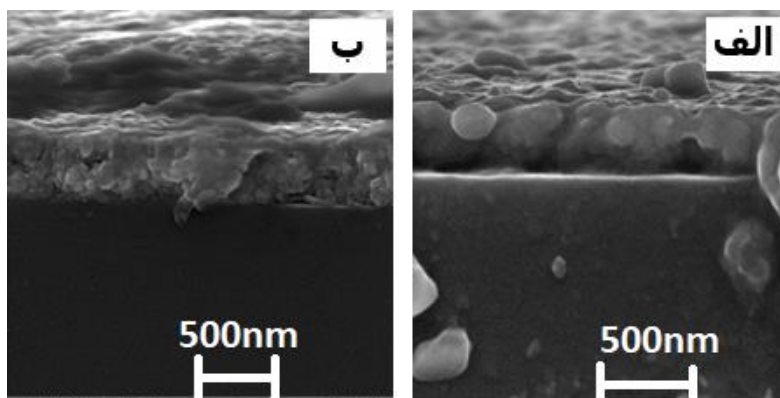
نمونه	نانو کامپوزیت		
	لایه	ZnO	CuO
اندازه متوسط بلورک شُرر (nm)	۲۳/۹۹	۲۳/۷۸	۲۷/۳۶
اندازه متوسط بلورک ویلیام-سون- هال (nm)	۱۸/۲۳	۱۷/۵	۳۹/۶
ثابت شبکه a (Å)	۳/۲۴۹	۳/۲۴۹	۴/۶۸۴
ثابت شبکه b (Å)	۳/۲۴۹	۳/۲۴۹	۳/۴۲۵
ثابت شبکه c (Å)	۵/۲۰۷	۵/۲۰۷	۵/۱۲۹
چگالی دررفتگی <sup>-۳</sup> (nm) × ۱۰	۱/۷	۱/۷	۱/۳
کرنش <sup>(۳-۱۰)</sup>	۵	۶	۱
کرنش ویلیام-سون- هال <sup>(۳-۱۰)</sup>	-۶	-۶	۴

## ۴-۳-۲ بررسی مورفولوژی نمونه ها

تصاویر FE-SEM (شکل ۴-۱۳-الف) تشکیل نانو ذرات اکسید روی تشکیل شده بر روی زیر لایه (Si) توسط روش (PVD) را با ابعاد متوسط ۴۵ نانومتر نشان می دهد. همچنین تصاویر FE-SEM کامپوزیت ZnO/CuO نشان میدهد که نانو ذرات اکسید مس (CuO) بعد از انباشت با ابعاد کمتر از ۳۰ نانومتر سطح نانو ذرات اکسید روی و تمام فضای خالی آن را پوشانیده است (شکل ۴-۱۳-ب). همچنین تصاویر FESEM از سطح مقطع نمونه ها (شکل ۴-۱۴) ضخامت نانو ذرات اکسید روی را حدود ۳۰۰ نانومتر و ضخامت کامپوزیت ZnO/CuO را حدود ۵۰۰ نانومتر نشان می دهد (شکل ۴-۱۴-ب).



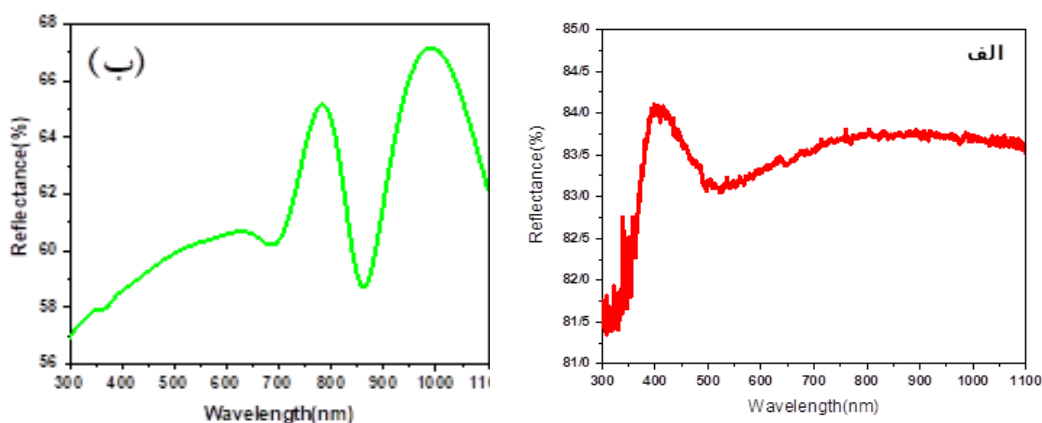
شکل ۴-۱۳: تصاویر FESEM از سطح (الف) نانوذرات اکسید روی، (ب) نانو کامپوزیت ZnO/CuO در مقیاس ۵۰۰ nm.



شکل ۴-۱۴: تصاویر (FESEM) از مقطع (الف) نانوذرات اکسید روی، (ب) نانو ساختار ZnO/CuO.

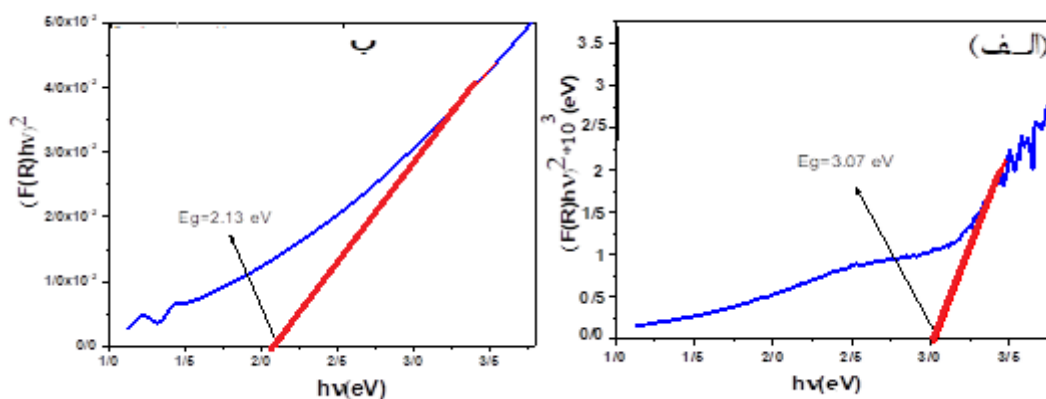
### ۳-۳-۴ مطالعه خواص اپتیکی نمونه ها با استفاده از طیف بازتاب

خواص اپتیکی نمونه ها نیز توسط آنالیز UV-Vis بررسی شد. طیف بازتاب لایه ZnO در شکل ۴-۱۵-الف نشان داده شده است. همانگونه که در این شکل دیده می شود تقریباً در ناحیه طول موج ۳۸۰ نانومتر (نزدیکی لبه جذب نانو اکسید روی) طیف بازتاب نمونه افزایش چشمگیری نشان می دهد. گاف نواری این نمونه با استفاده از رابطه کوبلکا-مانک (۲-۵) بدست آمد. برای این کار نمودار  $(F(R)h\nu)^2 - h\nu$  رسم شد (شکل ۴-۱۶-الف) و از برونمایی قسمت خطی آن با محور انرژی، گاف مستقیم نمونه تخمین زده شد. مقدار گاف بدست آمده برابر  $3/0 \text{ eV}$  می باشد که در توافق با مقادیر گزارش شده برای نانو ساختار های ZnO است [۳۴].



شکل ۴-۱۵: طیف های بازتاب (الف) نانو ذرات ZnO، (ب) نانو کامپوزیت ZnO/CuO

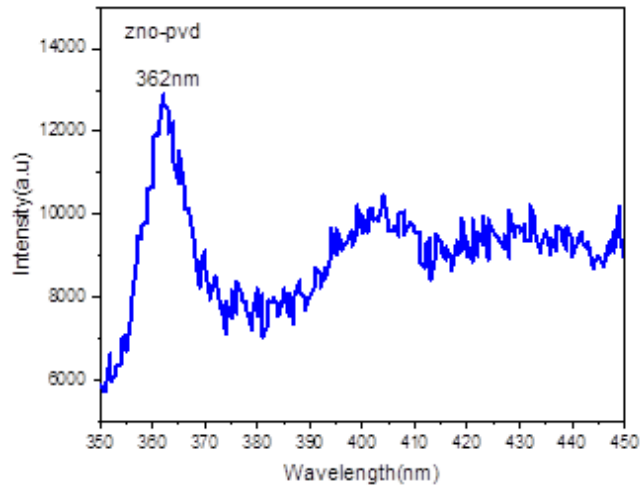
در ادامه طیف بازتاب نانوکامپوزیت ZnO/CuO نیز اندازه گیری شد که در شکل ۴-۱۵-ب نشان داده شده است. در طیف بازتاب کامپوزیت ZnO/CuO نیز افزایش در طول موجی نزدیک لبه جذب ZnO با شیب ملایم دیده می شود که این می تواند به دلیل حضور CuO و گذارهای وابسته به لبه جذب آن باشد. با افزایش بیشتر طول موج تا حدود ۷۵۰nm شاهد افزایش طیف بازتاب و سپس کاهش و مجدداً افزایش به حضور نقص های بلوری در ساختار کامپوزیت تشکیل شده مربوط باشد. استفاده از طیف بازتاب و مطابق روش قبل گاف نواری این نمونه محاسبه که در شکل ۴-۱۶-ب نشان داده شده است. گاف نواری این نمونه برابر ۲/۱۳eV بدست آمد. مقدار گاف نواری بدست آمده برای نانو کامپوزیت ZnO/CuO در محدوده بین گاف نواری ساختارهای ZnO و CuO می باشد که با گزارش های موجود در توافق است [۳۴].



شکل ۴-۱۶: نمودارهای  $(F(R)h\nu)^2 - h\nu$  برای محاسبه گاف نواری، (الف) لایه ZnO تنها، (ب) نانو ساختار ZnO/CuO

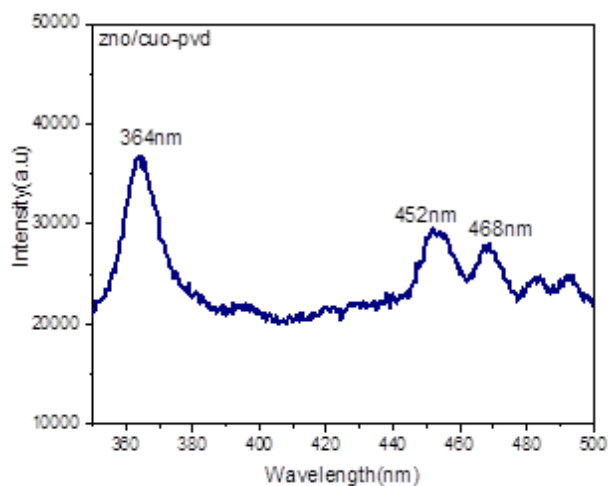
طیف فوتولومینسانس لایه نانو ساختار ZnO سنتز شده به روش PVD در محدوده ۳۵۰nm-۴۵۰nm در شکل ۴-۱۷ نشان داده شده است. قله موجود در طیف PL این نمونه در محدوده ۳۶۲nm (محدوده فرابنفش) به گسیل های بین نواری در محدوده لبه جذب (گاف نواری) مربوط می

باشد و قله های ضعیف و پهن در محدوده طول موج های بالاتر (۴۰۰-۵۰۰)، (در محدوده مرئی) نیز ممکن است به گذار های وابسته به نقایص بلوری شامل تپی جای اکسیژن ، اتم های روی بین جایگاهی، مربوط باشد [۳۶].



شکل ۴-۱۷: طیف فوتولومینسانس در دمای اتاق مربوط به لایه ZnO تنها سنتز شده به روش pvd.

در شکل ۴-۱۸ طیف فوتولومینسانس نمونه نانو کامپوزیت ZnO/CuO در محدوده ۳۵۰-۵۰۰ nm نشان داده شده است. همانطور که در طیف PL این نمونه دیده می شود در ناحیه مرئی قله هایی با شدت کم ظاهر شده اند که این قله ها می تواند به سایر نقص های بلوری کامپوزیت ZnO/CuO مربوط باشند. قله واقع در محدوده فرابنفش (حدود ۳۶۴ nm) مربوط به گسیل بین نواری در نزدیکی لبه جذب ZnO می باشد [۳۶].

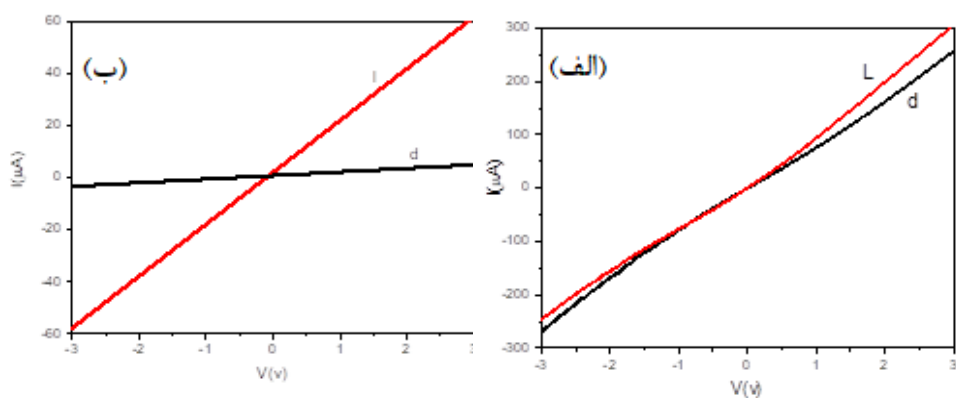


شکل ۴-۱۸: طیف فوتولومینسانس در دمای اتاق مربوط به نانو کامپوزیت ZnO/CuO سنتز شده به روش

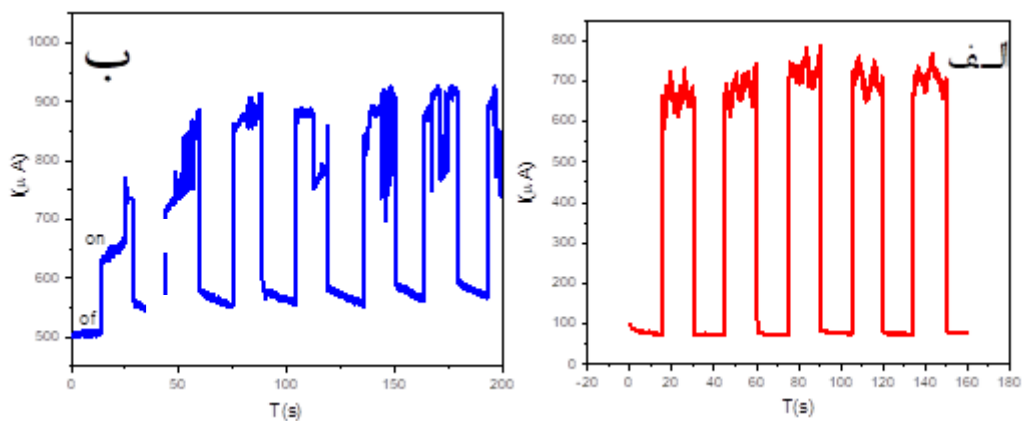
pvd.

#### ۴-۳-۴ بررسی خواص الکتریکی نمونه ها

نمودارهای جریان-ولتاژ نمونه ها در بازه ۳- تا ۳ ولت تحت تابش نور و در تاریکی توسط دستگاه پتاسیواستات (I-V) اندازه گیری شدند (شکل ۴-۱۹) و سپس مقاومت آنها توسط رابطه (۲-۱۰) بدست آمد. همچنین نمودار جریان بر حسب زمان نمونه ها تحت ولتاژ ۵ ولت و تابش لامپ هالوژن نیز اندازه گیری شد (شکل ۴-۲۰) سپس حساسیت نوری نمونه ها از رابطه (۲-۱۲) بدست آمد. نتایج بدست آمده در جدول ۴-۶ گزارش شده است [۳۶،۳۷].



شکل ۴-۱۹: نمودار جریان بر حسب ولتاژ (الف) لایه نانوساختار ZnO و (ب) نانو کامپوزیت های ZnO/CuO



شکل ۴-۲۰: نمودار جریان بر حسب زمان تحت تابش لامپ هالوژن، (الف) لایه نانوساختار ZnO (ب) نانو کامپوزیت ZnO/CuO

جدول ۴-۴: نتایج حاصل از بررسی های الکتریکی برای نمونه های ZnO و ZnO/CuO

نام نمونه	ZnO	ZnO/CuO
$(\times 10^5)$ مقاومت (روشنایی) ( $\Omega$ )	۵	۰/۹
$(\times 10^5)$ مقاومت (تاریکی) ( $\Omega$ )	۷	۱
حساسیت نوری	۷/۸۱	۰/۵۳



همانطور که در جدول ۴-۴ مشاهده می شود در حالت روشنایی، رسانندگی در لایه ZnO و کامپوزیت ZnO/CuO افزایش یافته است. همچنین حساسیت نوری در لایه ZnO تنها نیز بیشتر از نانو کامپوزیت ZnO/CuO می باشد.

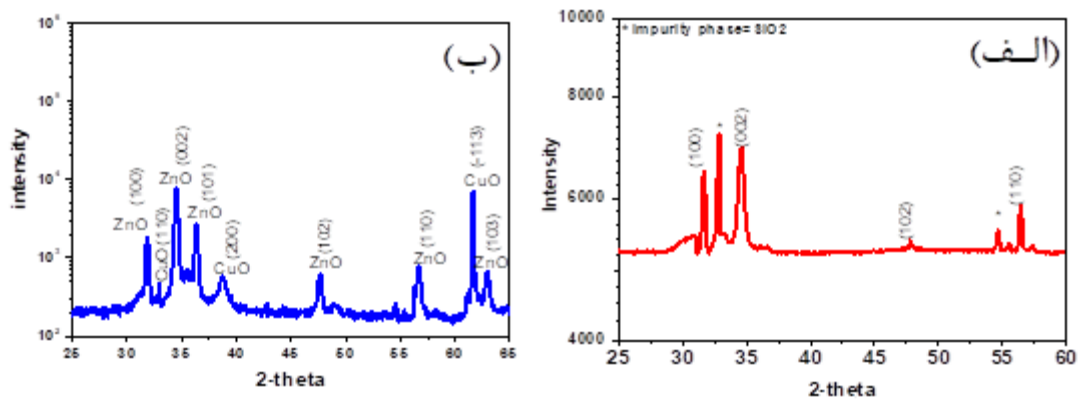
#### ۴-۴ سنتز به روش کندوپاش

در لایه نشانی به روش فیزیکی کندوپاش نیز از زیرلایه های سیلیکونی استفاده شد و برای اینکار ابتدا زیرلایه های مورد نظر به همان روش قبل شسته شدند. سپس با استفاده از ماده هدف ZnO عملیات لایه نشانی به روش کندوپاش انجام شد. در این روش فاصله زیرلایه تا هدف برابر ۷cm، فشار خلا در محفظه کندوپاش (RF) برابر  $10^{-4} \times 1/33$  torr، توان کندوپاش ۱۰۰ وات و فشار کاری  $10^{-5} \times 7/3$  torr انتخاب و کندوپاش در مجاورت گاز آرگون (Ar) با نرخ ۱۵ Sccm انجام شد که طی آن لایه نازکی از ZnO بر روی بسترهای سیلیکونی به ضخامت ۲۹۷nm تهیه شدند. در مرحله بعد با استفاده از هدف Cu یک لایه مس بر روی ZnO انباشت شده در مرحله قبلی ایجاد شد. در اینکار فاصله ماده هدف تا لایه های ZnO تهیه شده در مرحله قبل ۷cm، فشار محفظه کندوپاش (DC) در  $10^{-4} \times 1/3$  torr، فشار کاری  $10^{-3} \times 7/2$  torr و جریان ۰/۳ و ولتاژ ۴۳۰ به مدت ۶۰۰ ثانیه با نرخ رسوب دهی ۵۰ آنگسترم انتخاب شد. ZnO/Cu تهیه شده در مرحله قبل تحت شارش گازهای آرگون با نرخ شار ۱۳۵Sccm و اکسیژن با نرخ شار ۲۰Sccm و در دمای ۴۰۰°C به مدت ۱ ساعت بازپخت شد تا کامپوزیت ZnO/CuO بدست آید.

#### ۴-۴-۱ بررسی الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه ها

الگوی های پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به لایه نازک ZnO و نانو کامپوزیت ZnO/CuO تهیه شده به روش کندوپاش در شکل ۴-۲۱ نشان داده شده است. قله های (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۲)

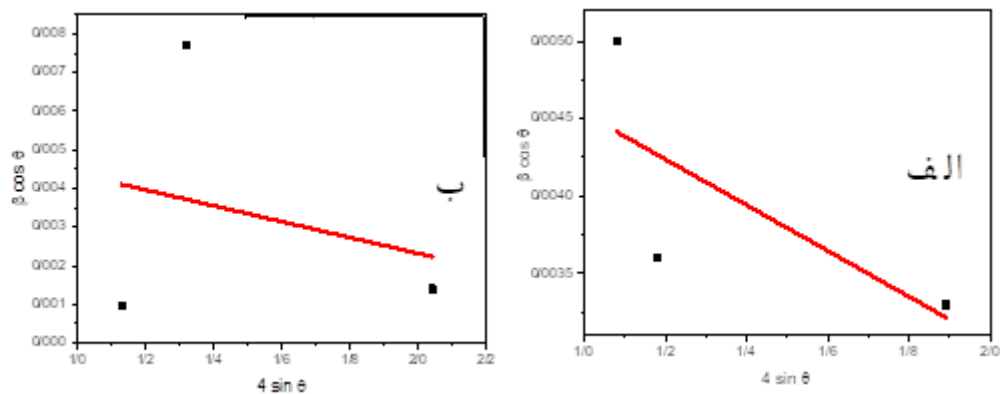
، (۱۱۰) (مطابق با شماره کارت استاندارد ۱۴۵۱-۳۶) موجود در الگوی پراش مربوط به نمونه اکسید روی (شکل الف) تشکیل ساختار شش گوشه ZnO را نشان می دهد. همچنین الگوی XRD نانو کامپوزیت ZnO/CuO (شکل ب) علاوه بر قله های پراش مربوط به تشکیل ساختار ZnO، شامل قله های پراش از صفحات (۱۱۰)، (۰۰۲)، (۱۱۳)-، (مطابق با شماره کارت استاندارد ۰۶۶۱-۰۵) تشکیل ساختار تک میلی CuO را نشان می دهد [۸]. همچنین تعدادی قله پراش مربوط به تشکیل فاز ناخالص  $SiO_2$  نیز در الگوی پراش هردو نمونه مشاهده می شود.



شکل ۴-۲: الگوهای پراش پرتو X (الف) نمونه ZnO خالص، (ب) نانو کامپوزیت ZnO/CuO

با استفاده از الگوی پراش ساختار ZnO و قله های پراش مربوطه ((۱۱۰)، (۱۰۲)، (۰۰۲)، (۱۰۰)) و همچنین الگوی پراش ساختار CuO و قله های پراش مربوطه ((۱۱۰)، (۰۰۲)، (۲۰۰)) و ((-۱۱۳)) اندازه متوسط بلورک های هر دو ساختار از رابطه شرر (۳-۲) و ثابت های شبکه نیز از رابطه (۲-۲) محاسبه شدند. کرنش و چگالی دررفتگی در نمونه ها نیز با استفاده از روابط (۴-۲) و (۵-۲) بدست آمدند، نتایج مربوطه در جدول (۵-۴) گزارش داده شده است. اندازه متوسط بلورک ها و همچنین کرنش در شبکه بلوری برای نمونه های سنتز شده با استفاده از داده های XRD با روش ویلیام سون-

هال نیز محاسبه شدند. در شکل ۴-۲۲ نمودارهای  $\beta\text{Cos}\theta - 4\text{Sin}\theta$  برای نمونه‌های ZnO و CuO نشان داده شده است. نتایج به دست آمده از این بررسی نیز در جدول ۴-۵ گزارش شده است.



شکل ۴-۲۲: نمودارهای ویلیام سون-هال برای نمونه‌های (الف) ZnO لایه و (ب) CuO.

مقادیر کرنش حاصل از نمودارهای ویلیام سون-هال برای نمونه‌ها منفی است که نشان می‌دهد نوع کرنش در ساختارهای بلوری تشکیل شده تراکمی است، همچنین تفاوت بین اندازه متوسط بلورک های محاسبه شده از روابط شرر و ویلیام سون-هال نشان دهنده حضور کرنش در ساختارهای بلوری تشکیل شده است.

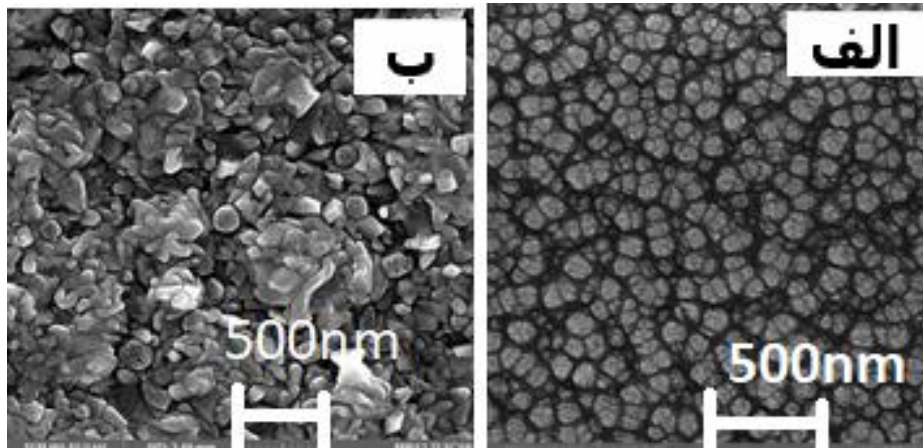
جدول ۴-۵: پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای نمونه‌های ZnO و ZnO/CuO

نمونه	نانو کامپوزیت		
	لایه	ZnO	CuO
اندازه متوسط بلورک شرر (nm)	۳۰/۴۹	۲۹/۱۱	۳۱/۵
اندازه متوسط بلورک ویلیام سون - هال (nm)	۳۰/۸	۳۰/۶	۳۲/۲۳
ثابت شبکه a (Å)	۳/۲۴۹	۳/۲۴۹	۴/۶۸۴
ثابت شبکه b (Å)	۳/۲۴۹	۳/۲۴۹	۳/۴۲۵
ثابت شبکه c (Å)	۵/۲۰۷	۵/۲۰۷	۵/۱۲۹
چگالی دررفتگی <sup>-۳</sup> (nm) × ۱۰	۱	۱/۱	۱
کرنش (× ۱۰ <sup>-۳</sup> )	۶	۳	۵
کرنش ویلیام سون - هال (× ۱۰ <sup>-۳</sup> )	-۱/۵	۴/۴	-۲

#### ۴-۴-۲ بررسی مورفولوژی نمونه‌ها

تصاویر FE-SEM از سطح نمونه‌ها (شکل ۴-۲۳) تشکیل نانو ذرات اکسید روی تشکیل شده بر روی زیر لایه Si با ابعاد متوسط ۱۰۰ نانومتر را نشان می‌دهد (شکل ۴-۲۳-الف). همچنین بررسی تصاویر FE-SEM نشان می‌دهد که اکسید مس (CuO) پس از انباشت به صورت نانو پولک‌هایی که خود از ذرات بزرگتر با ابعاد متوسط ۲۰۰ nm تشکیل شده اند سطح نانو ذرات اکسید روی و فضاهای

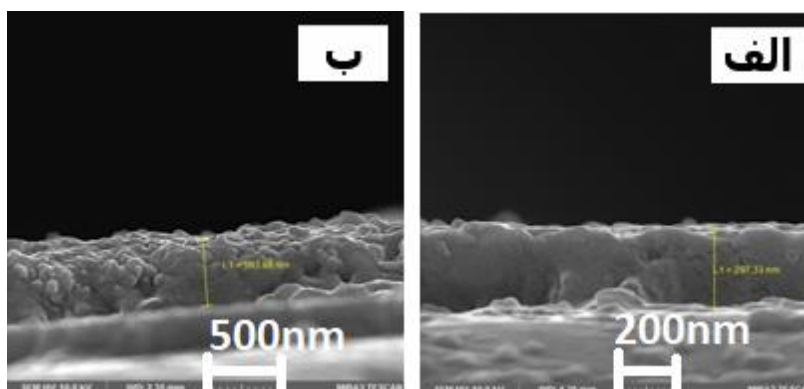
خالی بین نانوذرات آن را پوشانیده است و کامپوزیت های ZnO/CuO تشکیل شده است (شکل ۴-۲۳-ب).



شکل ۴-۲۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان از (الف) لایه نانوساختار اکسید روی، (ب) نانو کامپوزیت ZnO/CuO در مقیاس ۵۰۰ nm.

بررسی تصاویر FESEM از سطح مقطع نمونه ها (شکل ۴-۲۴) نشان می دهد که ضخامت لایه

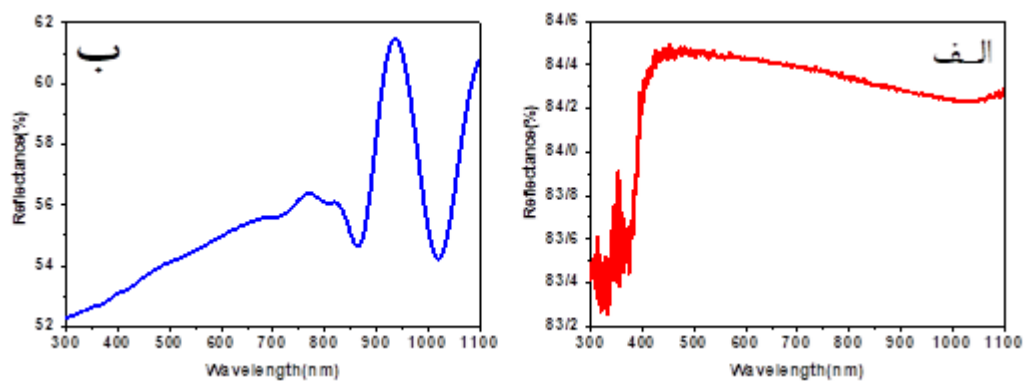
ZnO تنها حدود ۲۷۰ nm است که پس از انباشت اکسید مس ضخامت کامپوزیت ZnO/CuO تا حدود ۵۰۰ nm افزایش یافته است.



شکل ۴-۲۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان مقطع عرضی از (الف) نانوذرات اکسید روی، (ب) نانو کامپوزیت ZnO/CuO

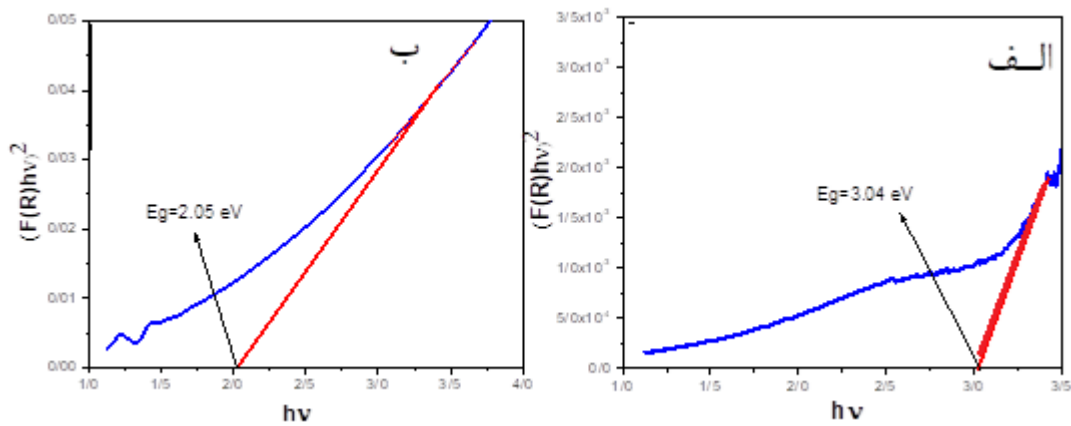
#### ۳-۴-۴ مطالعه خواص اپتیکی نمونه ها با استفاده از طیف بازتاب

جهت بررسی خواص اپتیکی نمونه ها، طیف های بازتاب آنها با استفاده از طیف سنج UV-Vis ثبت گردید. طیف بازتاب نمونه ZnO در شکل ۴-۲۵-الف نشان داده شده است. همانگونه که در این شکل دیده می شود تقریباً در ناحیه طول موجی نزدیک لبه جذب نانو اکسید روی، طیف بازتاب افزایش چشمگیری نشان می دهد. گاف نواری مستقیم این نمونه با استفاده از رابطه کوبلکا-مانک (۲-۵) بدست آمد. برای این کار نمودار  $(F(R)h\nu)^2 - h\nu$  رسم شد و از برونمایی قسمت خطی آن با محور انرژی، گاف مستقیم نمونه محاسبه گردید. مقدار گاف بدست آمده برابر  $3/04 \text{ eV}$  می باشد که در توافق با مقادیر گزارش شده برای نانو ساختار های ZnO می باشد [۸].



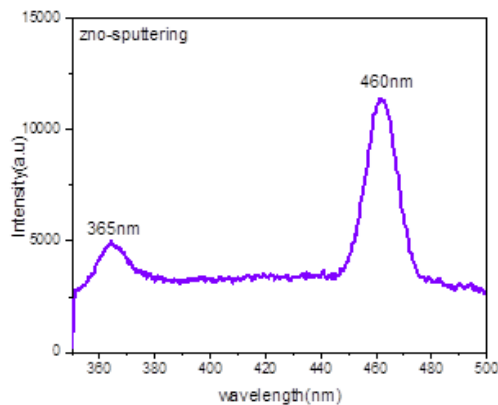
شکل ۴-۲۵: طیف های بازتاب (الف) لایه ZnO، (ب) نانو کامپوزیت ZnO/CuO.

رفتار طیف بازتاب کامپوزیت ZnO/CuO مشابه رفتار کامپوزیت تهیه شده به روش PVD (شکل ۴-۱۵-ب) می باشد. با استفاده از طیف بازتاب نانو کامپوزیت ZnO/CuO و رسم نمودار  $(F(R)h\nu)^2 - h\nu$  گاف نواری کامپوزیت  $2/05 \text{ eV}$  بدست آمد. مقدار گاف نواری بدست آمده برای نانو کامپوزیت ZnO/CuO در محدوده بین گاف نواری ZnO و CuO می باشد (شکل ۴-۲۶-ب) [۳۴].



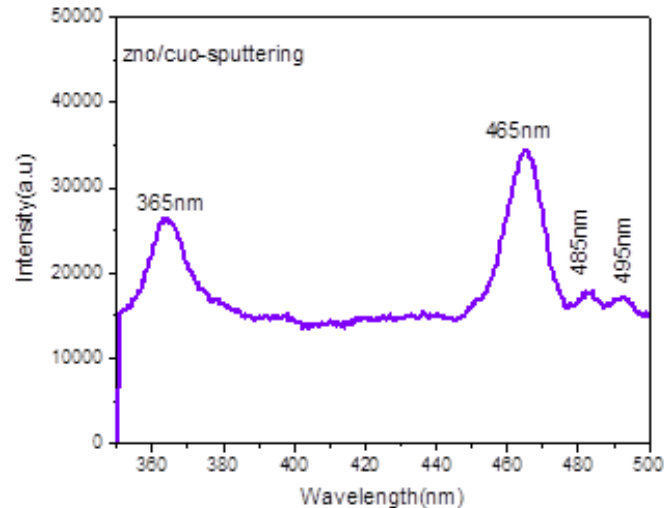
شکل ۴-۲۶: نمودارهای  $(F(R)h\nu)^2 - h\nu$  برای محاسبه گاف نواری، (الف) لایه ZnO، (ب) نانو کامپوزیت ZnO/CuO.

در شکل (۴-۲۷) طیف فوتولومینسانس (PL) نمونه ZnO تنها در محدوده ۳۵۰-۵۰۰ nm نشان داده شده است. در طیف PL این نمونه یک قله با شدت زیاد در ناحیه مرئی (۴۶۱ nm) و قله ی دیگر با شدت کمتر در ناحیه فرابنفش (۳۶۵ nm) مشاهده می شود. قله با شدت بیشتر در ناحیه مرئی بیانگر زیاد بودن نواقص بلوری در این نمونه می باشد. قله موجود در ناحیه فرابنفش به گذارهای بین نواری در نزدیکی گاف نواری اکسید روی و قله در ناحیه مرئی نیز احتمالاً به نواقص بلوری مربوط می باشند [۳۶].



شکل ۴-۲۷: طیف PL در دمای اتاق مربوط به لایه نانو ساختار ZnO سنتز شده به روش کندوپاش.

شکل (۴-۲۸) طیف فوتولومینسانس کامپوزیت ZnO/CuO سنتز شده به روش کندوپاش را در محدوده ۳۵۰-۵۰۰nm را نشان می دهد. در طیف PL این نمونه علاوه بر دو قله مشاهده شده در نمونه ZnO تنها (شکل ۴-۲۷) دو قله ضعیف دیگر در نواحی طول موجی ۴۸۵nm و ۴۹۵nm نیز مشاهده می شود که احتمالاً به گذارهای بین نواری در نزدیکی گاف نواری CuO مربوط می باشند.

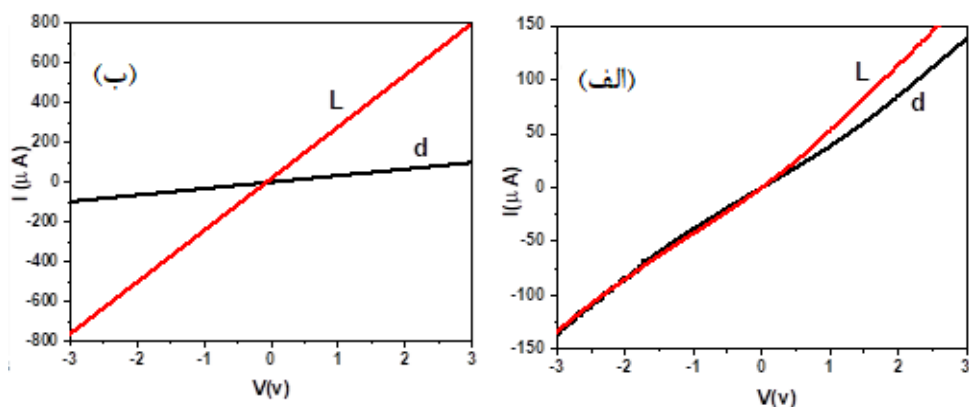


شکل ۴-۲۸: طیف PL در دمای اتاق مربوط به نانو کامپوزیت ZnO/CuO سنتز شده به روش کندوپاش.

#### ۴-۴-۴ بررسی خواص الکتریکی نمونه ها

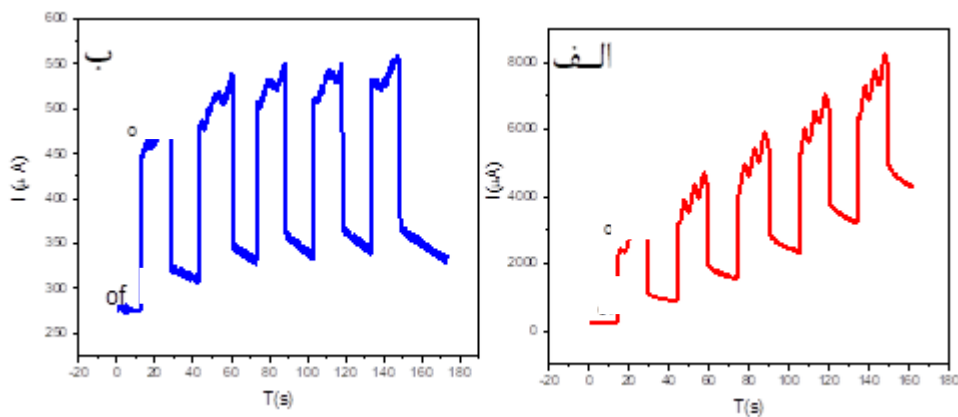
نمودار جریان-ولتاژ نمونه های ZnO و ZnO/CuO سنتز شده به روش کندوپاش در بازه ۳- تا ۳ ولت تحت تابش نور و در تاریکی توسط دستگاه پتاسیواستات (I-V) اندازه گیری (شکل ۴-۲۸) و سپس مقاومت آنها توسط رابطه (۲-۱۰) بدست آمد.





شکل ۴-۲۹: نمودار جریان بر حسب ولتاژ (الف) لایه نانو ساختار ZnO و (ب) نانو کامپوزیت ZnO/CuO سنتز شده به روش کندوپاش

همچنین نمودار جریان بر حسب زمان نمونه ها تحت ولتاژ ۵ ولت و تابش لامپ هالوژن نیز اندازه گیری (شکل ۴-۲۹) و سپس حساسیت های نوری نمونه ها از رابطه (۲-۱۲) بدست آمدند. نتایج بدست آمده در جدول ۴-۶ نشان داده شده است



شکل ۴-۳۰: نمودار جریان بر حسب زمان تحت تابش لامپ هالوژن، (الف) لایه نانو ساختارهای ZnO (ب) نانو کامپوزیت ZnO/CuO سنتز شده به روش کندوپاش.

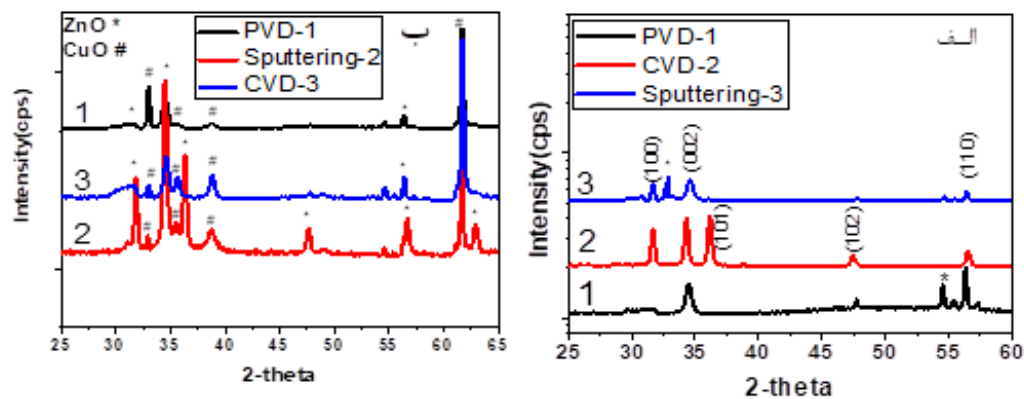
جدول ۴-۶: نتایج حاصل از بررسی های الکتریکی برای نمونه های ZnO و ZnO/CuO

نام نمونه	ZnO	ZnO/CuO
$(\times 10^4)$ مقاومت (روشنایی) ( $\Omega$ )	۲۳	۳
$(\times 10^4)$ مقاومت (تاریکی) ( $\Omega$ )	۲۶	۳/۷
حساسیت نوری	۸/۶۵	۰/۶۳

نتایج بدست آمده نشان می دهند که رسانندگی نمونه های ZnO و ZnO/CuO در حالت روشنایی افزایش داشته است. همچنین حساسیت نوری در نمونه ZnO خالص نیز بیشتر از نمونه نانو کامپوزیت ZnO/CuO می باشد [۳۶،۳۷].

#### ۴-۴-۵ مقایسه و نتیجه گیری

شکل (۴-۳۱) طیف پراش نمونه های ZnO و کامپوزیت ZnO/CuO تهیه شده به روش های PVD، CVD و کندوپاش را نشان می دهد. در تمام الگوهای پراش تشکیل ساختار بس بلوری ZnO و کامپوزیت ZnO/CuO مشاهده شد. مقایسه الگوهای پراش XRD نشان داد که نمونه ی اکسیدروی سنتز شده به روش بلورینگی بهتری نسبت به سایر نمونه ها دارد. همچنین کامپوزیت ZnO/CuO تهیه شده با روش کندوپاش در مقایسه با سایر کامپوزیت ها از بلورینگی بهتری برخوردار است.



شکل ۴-۳۱: طیف های پراش پرتو ایکس (XRD) از نمونه های ZnO (الف) و ZnO/CuO تهیه شده به روش های PVD، CVD و کندوپاش.

نتایج بدست آمده از آنالیز طیف های XRD برای لایه های ZnO تنها نشان داد که اندازه

متوسط بلورک ها (D) در نمونه های تهیه شده با هر سه روش از رابطه زیر پیروی می کند:

$$D_{\text{Sputtering}} > D_{\text{PVD}} > D_{\text{CVD}}$$

همچنین اندازه متوسط بلورک ها (D) در نمونه های نانو کامپوزیت ZnO/CuO تهیه شده با هر سه

روش از رابطه زیر پیروی می کند:

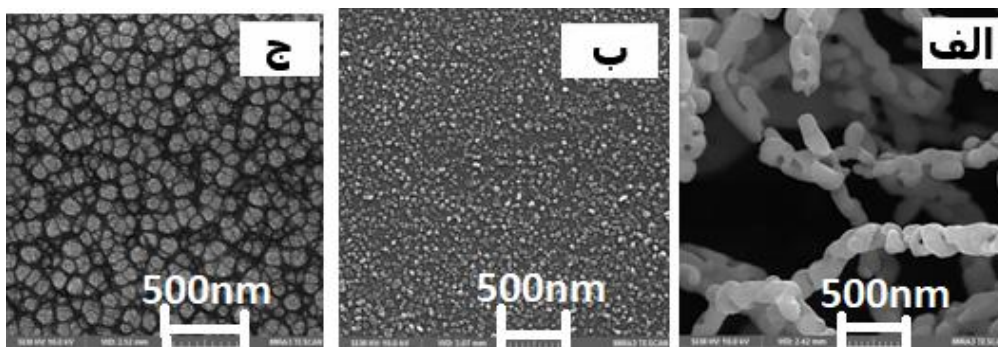
$$D_{\text{Sputtering}} > D_{\text{PVD}} > D_{\text{CVD}}$$

بررسی و مقایسه تصاویر FESEM نمونه های ZnO نشان داد که (شکل ۴-۳۲) در روش CVD

ساختار بلوری شامل نانو رشته های ZnO با حفره هایی در سطح آنها می باشد در حالی که در روش

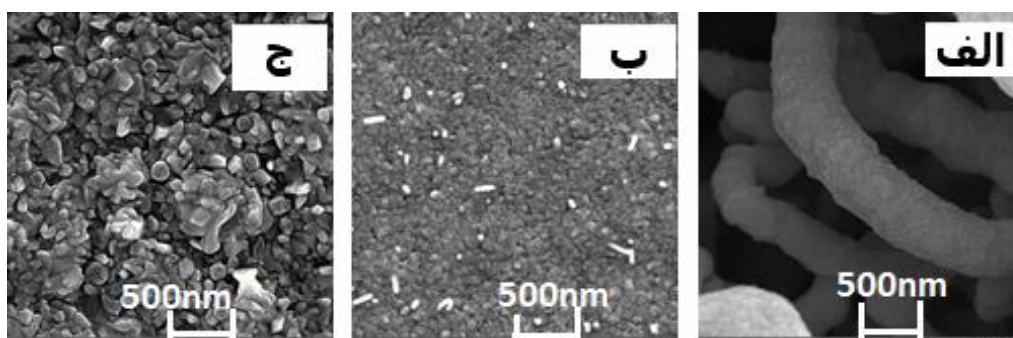
PVD و کندوپاش مورفولوژی نمونه ها دارای ساختار دانه ای یکنواختی هستند. لایه ZnO تهیه شده

در روش PVD از دانه های ریزتری تشکیل شده است.



شکل ۴-۳۲: تصاویر FESEM از سطح لایه های ZnO تهیه شده به روش (الف) CVD (ب) PVD (ج) کندوپاش.

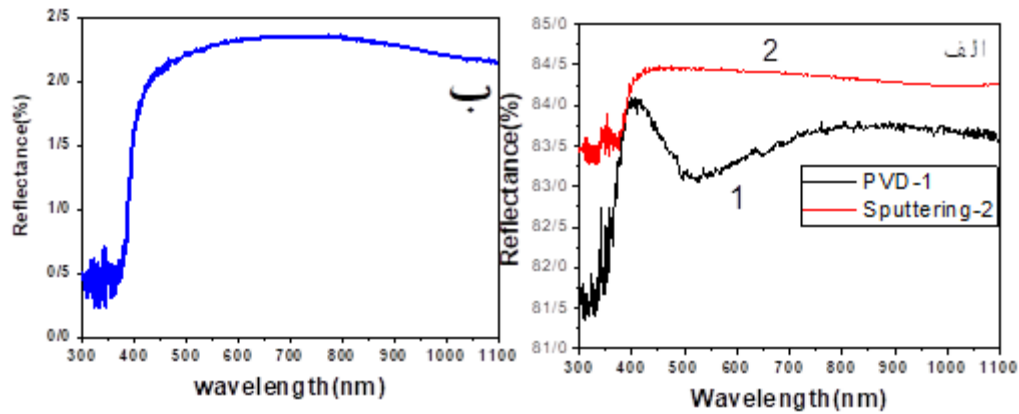
مقایسه تصاویر FESEM از سطح کامپوزیت های ZnO/CuO تهیه شده (شکل ۴-۳۳) نشان داد که مورفولوژی نمونه های تهیه شده به روش CVD شامل نانو رشته های کامپوزیت ZnO/CuO است که سطح زیرلایه را پوشانیده است. مورفولوژی کامپوزیت ZnO/CuO دو روش دیگر متفاوت از روش CVD بوده و شامل ساختار دانه ای (روش PVD) و پولکی (روش کندوپاش) می باشند.



شکل ۴-۳۳: تصاویر FESEM از سطح کامپوزیت های ZnO/CuO تهیه شده به روش های (الف) CVD، (ب) PVD، (ج) کندوپاش.

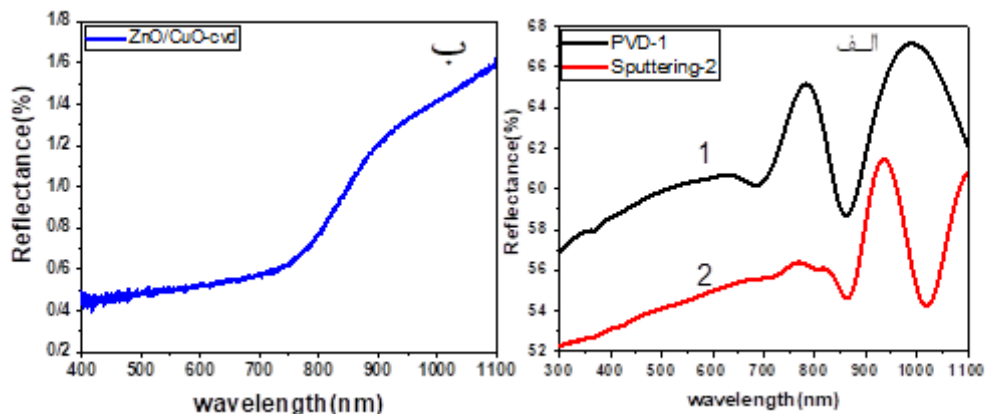
در شکل ۴-۳۴ طیف های بازتاب لایه های ZnO تهیه شده با هر سه روش نشان داده شده است که در آن به خوبی مشاهده می شود میزان بازتاب با توجه به سطح براق لایه های ZnO سنتز شده به روش های PVD و کندوپاش بسیار بیشتر از سطح لایه ZnO سنتز شده به روش CVD در

ناحیه مرئی است. همچنین رفتار طیف بازتاب لایه ZnO سنتز شده به روش PVD کمی متفاوت از دو نمونه دیگر است.



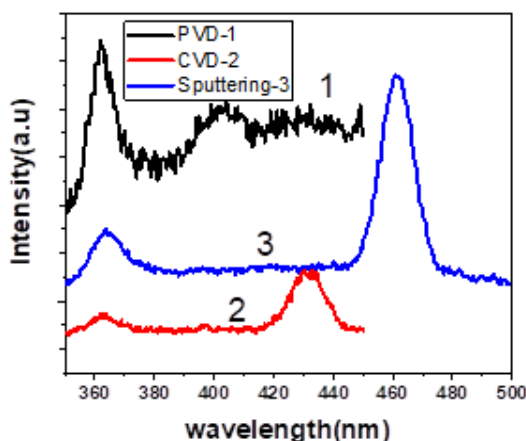
شکل ۴-۳: طیف بازتاب از لایه ZnO تهیه شده به روش (الف) PVD و کندوپاش و (ب) CVD.

در شکل ۴-۳ طیف های بازتاب از نانو کامپوزیت های ZnO/CuO آمده است. مقایسه طیف های بازتاب سه نمونه نشان می دهد که رفتار طیف های بازتاب از سطح کامپوزیت های تهیه شده به روش های PVD و کندوپاش شبیه به یکدیگر بوده و میزان بازتاب از سطح آنها در مقایسه با کامپوزیت سنتز شده به روش CVD بسیار بیشتر است که این همانطور که در تصاویر FESEM از سطح دانه ها دیده می شود (شکل ۴-۳۳) به نوع دانه بندی این دو نمونه در مقایسه با نمونه سنتز شده به روش CVD است.



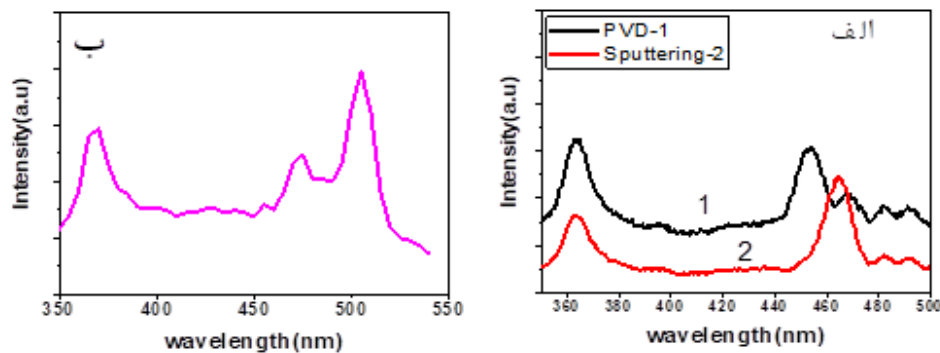
شکل ۴-۳۵: طیف های بازتاب نانو کامپوزیت های ZnO/CuO سنتز شده به روش (الف) PVD و کندوپاش، (ب) CVD.

گاف نواری لایه ZnO سنتز شده به روش CVD ( $3.09\text{eV}$ ) از گاف نواری ZnO سنتز شده به دو روش دیگر بیشتر است. همچنین گاف نواری نانو کامپوزیت ZnO/CuO تهیه شده به روش PVD ( $2.13\text{eV}$ ) از گاف های نواری دو نمونه دیگر بیشتر است. از مقایسه طیف های فوتولومینسانس لایه های اکسید روی تهیه شده به هر سه روش (شکل ۴-۳۶) نشان می دهد شدت نسبی قله های ظاهر شده در نواحی مرئی ( $460\text{nm}$ ) برای نمونه سنتز شده به روش کندوپاش و ناحیه فرابنفش ( $365\text{nm}$ ) برای نمونه سنتز شده به روش (PVD) از سایر نمونه ها بیشتر است.



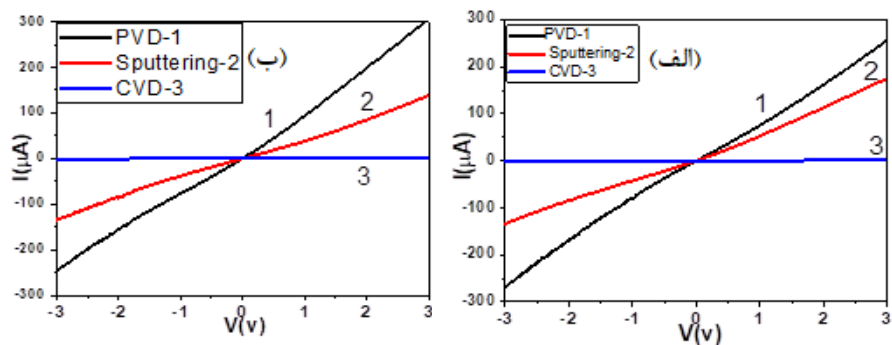
شکل ۴-۳۶: طیف فوتولومینسانس لایه های اکسید روی سنتز شده به هر سه روش CVD، PVD، کندوپاش.

مقایسه طیف های PL (در دمای اتاق) کامپوزیت های ZnO/CuO تهیه شده به هر سه روش (شکل ۳۷-۴) نیز نشان می دهد شدت نسبی قله های ظاهر شده در نواحی مرئی و فرابنفش برای نمونه سنتز شده به روش PVD و کندوپاش از نمونه سنتز شده به روش CVD بیشتر است.



شکل ۳۷-۴: طیف های فوتولومینسانس نانو کامپوزیت های ZnO/CuO تهیه شده به روش (الف) PVD و کندوپاش، (ب) CVD.

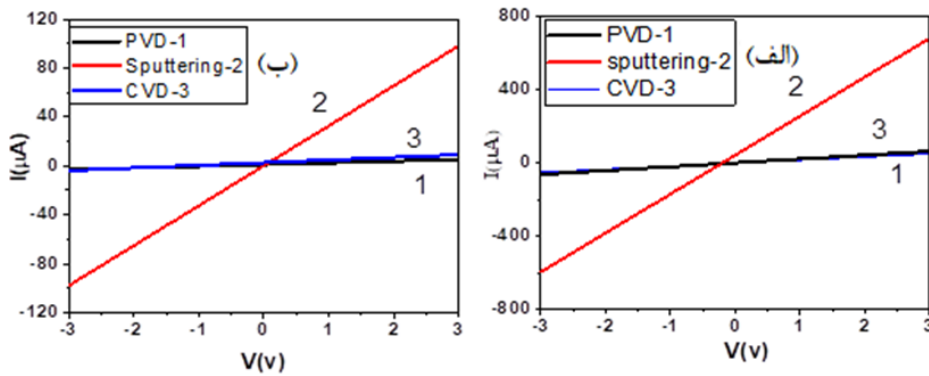
به منظور مقایسه در شکل (۳۸-۴) نمودارهای جریان-ولتاژ نمونه های ZnO رشد یافته به روش های CVD، PVD و کندوپاش در شرایطی روشنایی و تاریکی نشان داده شده است. مقایسه نمودارها نشان می دهد که لایه ZnO سنتز شده به روش PVD دارای بیشترین جریان تاریکی و نمونه های متناظر که با روش CVD تهیه شده اند دارای کمترین جریان تاریکی هستند. احتمالاً دلیل آن می تواند جذب سطحی بیشتر مقدار اکسیژن در این روش نسبت به سایر روشها باشد که در نتیجه آن به وجود آمدن لایه تخلیه بزرگتری نسبت به دو روش دیگر است. مشابه همین رفتار در نمودار جریان ولتاژ نمونه ها در شرایط روشنایی مشاهده میشود.



شکل ۴-۳۸: نمودارهای جریان بر حسب ولتاژ لایه های ZnO سنتز شده به روش CVD، PVD و کندوپاش (الف) در روشنایی و (ب) در تاریکی.

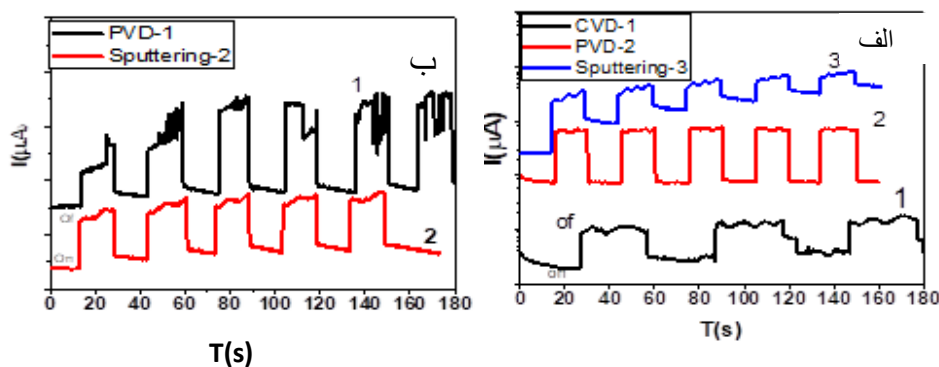
شکل (۴-۳۹-الف) نمودار جریان-ولتاژ نانو کامپوزیت های ZnO/CuO رشد یافته به روش های CVD و PVD و کندوپاش را در شرایط روشنایی نشان می دهد. در این شرایط نمونه رشد یافته به روش PVD کمترین مقدار جریان و نمونه ای که به روش کندوپاش بیشترین جریان تاریکی را نشان می دهد. شکل (۴-۳۹-ب) نمودار جریان-ولتاژ نمونه های ZnO/CuO رشد یافته به روش های CVD و PVD و کندوپاش را در شرایط تاریکی نشان می دهد. مقایسه نمودارها نشان می دهد نمونه ای که به روش CVD رشد یافته از کمترین جریان روشنایی و نمونه ای که به روش کندوپاش رشد یافته بیشترین جریان روشنایی را دارد.





شکل ۴-۳۹: نمودارهای جریان بر حسب ولتاژ کامپوزیت های ZnO/CuO سنتز شده به روش PVD، CVD و کندوپاش (الف) در روشنایی و (ب) در تاریکی.

در شکل (۴-۴۰) پاسخ نوری نمونه ها نشان داده شده است. در تمام نمونه ها با تابش نور، به مدت ۱۵ ثانیه، جریان نوری در ابتدا بسیار سریع افزایش یافته و سرانجام به اشباع می رسد و با خاموش کردن لامپ جریان الکترونی سریعاً کاهش و به حالت اولیه برمی گردد. نتایج بدست آمده نشان می دهد که تمام نمونه ها دارای خروجی های تکرارپذیر و پایدار هستند. حساسیت نمونه ZnO و کامپوزیت ZnO/CuO که به روش کندوپاش تهیه شده اند نسبت به دو روش دیگر بیشتر و به ترتیب برابر ۸/۶۵ و ۰/۶۳ می باشد. همچنین حساسیتی برای نمونه ZnO/CuO که روش CVD رشد یافته است مشاهده نشد.



شکل ۴-۴۰: نمودارهای جریان بر حسب زمان نمونه های سنتز شده به روش PVD، CVD و کندوپاش (الف) ZnO و (ب) ZnO/CuO

## پیشنهادات

با توجه به اینکه ZnO ، CuO و نانو کامپوزیت های ZnO/CuO کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلف از جمله حسگرهای گازی، فوتوکاتالیزوری، سلول‌های خورشیدی و غیره دارد می‌توان در زمینه‌های کاربردی که در این پژوهش فرصت آن نبود، مطالعه کرد.

- [1] Köhler, M., & Fritzsche, W. (2008). *Nanotechnology: an introduction to nanostructuring techniques*. John Wiley & Sons.
- [2] Jagadish, C., & Pearton, S. J. (Eds.). (2011). *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*. Elsevier.
- [3] Mehta, S. K., Singh, K., Umar, A., Chaudhary, G. R., & Singh, S. (2012). Ultra-high sensitive hydrazine chemical sensor based on low-temperature grown ZnO nanoparticles. *Electrochimica Acta*, 69, 128-133.
- [4] Fatemi, H., Khodadadi, A. A., Firooz, A. A., & Mortazavi, Y. (2012). Apple-biomorphic synthesis of porous ZnO nanostructures for glucose direct electrochemical biosensor. *Current Applied Physics*, 12(4), 1033-1038.
- [5] Khan, S. B., Faisal, M., Rahman, M. M., & Jamal, A. (2011). Low-temperature growth of ZnO nanoparticles: photocatalyst and acetone sensor. *Talanta*, 80(2), 943-949.
- [6] Zeng, Z., Garoufalis, C. S., Terzis, A. F., & Baskoutas, S. (2013). Linear and nonlinear optical properties of ZnO/ZnS and ZnS/ZnO core shell quantum dots: effects of shell thickness, impurity, and dielectric environment. *Journal of Applied Physics*, 114(2), 023510.
- [7] Zhai, J., Tao, X., Pu, Y., Zeng, X. F., & Chen, J. F. (2010). Core/shell structured ZnO/SiO<sub>2</sub> nanoparticles: Preparation, characterization and photocatalytic property. *Applied Surface Science*, 257(2), 393-397.
- [8] Khan, M. A., Wahab, Y., Muhammad, R., Tahir, M., & Sakrani, S. (2018). Catalyst-free fabrication of novel ZnO/CuO core-shell nanowires heterojunction: Controlled growth, structural and optoelectronic properties. *Applied Surface Science*, 430, 718-732.
- [9] Jagadish, C., & Pearton, S. J. (Eds.). (2011). *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*. Elsevier.

- [10] Anas, S., Metz, R., Sanoj, M. A., Mangalaraja, R. V., & Ananthakumar, S. (2010). Sintering of surfactant modified ZnO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based varistor nanopowders. *Ceramics International*, 36(8), 2351-2358.
- [11] Jagadish, C., & Pearton, S. J. (Eds.). (2011). *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*. Elsevier.
- [12] Abraham, N., Rufus, A., Unni, C., & Philip, D. (2018). Dye sensitized solar cells using catalytically active CuO-ZnO nanocomposite synthesized by single step method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 200, p. 116-121.
- [13] Paul, S., Sultana, J., Bhattacharyya, A., Karmakar, A., & Chattopadhyay, S. (2018). Investigation of the comparative photovoltaic performance of n-ZnO nanowire/p-Si and n-ZnO nanowire/p-CuO heterojunctions grown by chemical bath deposition method. *Optik*, 164, p.745-752.
- [14] Reiss, P., Protiere, M., & Li, L. (2009). Core/shell semiconductor nanocrystals. *small*, 5(2), 154-168.
- [15] تألیف ج. کائو؛ مترجمین س. ا. اسدالهی، ا. مقدم، ا. صلاحی، " نانو ساختارها، نانو مواد: سنتز، ویژگی ها و کاربرد ها"، پژوهشگاه مواد و انرژی.
- [16] Pierson, H. O. (1999). *Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications*. William Andrew.
- [17] Choy, K. L. (2003). Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in materials science*, 48(2), 57-170.
- [18] Yan, X. T., & Xu, Y. (2010). *Chemical vapour deposition: an integrated engineering design for advanced materials*. Springer Science & Business Media.
- [19] Dion, C. D., & Tavares, J. R. (2013). Photo-initiated chemical vapor deposition as a scalable particle functionalization technology (a practical review). *Powder Technology*, 239, p.485-491

- [20] Lau, K. K., Caulfield, J. A., & Gleason, K. K. (2000). Structure and morphology of fluorocarbon films grown by hot filament chemical vapor deposition. *Chemistry of Materials*, 12(10), 3032-3037.
- [21] Ohering, M. (2002). *Materials Science of Thin Films Deposition and Structure*.
- [22] Fultz, B., & Howe, J. M. (2012). *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. Springer Science & Business Media.
- [23] Fultz, B., & Howe, J. M. (2012). *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. Springer Science & Business Media.
- [24] Sawaby, A., Selim, M. S., Marzouk, S. Y., Mostafa, M. A., & Hosny, A. (2010). Structure, optical and electrochromic properties of NiO thin films. *Physica B: Condensed Matter*, 405(16), 3412-3420.
- [25] Elton N. Kaufmann, *Characterization of Materials*, John Wiley & Sons, Inc. (2003).
- [26] Beane, R. J. (2004). Using the scanning electron microscope for discovery based learning in undergraduate courses. *Journal of Geoscience Education*, 52(3), 200-203.
- [27] McMullan, D. (1995). Scanning electron microscopy 1928–1965. *Scanning*, 17(3), 175-185.
- [28] S. Amelinckx, D. Dyck, J. Landuyt, G. Tendeloo, *Electron Microscopy*, First ed., VCH, Germany, 1997. pp: 305-320.
- [29] Heinz-Helmut, P. (1992). *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*.
- [30] U. Alver, T. Kılınç, E. Bacaksız, T. Küçükömeroğlu, S. Nezir, İ.H. Mutlu, Aslan, (2007), "Thin Solid Films", 515, pp 3448.
- [31] T. Prasada Rao, M. C. Santhoshkumar, (2009), *Applied Surface Science*. 255.
- [32] Zhou, L. H., Wei, X. C., Ma, Z. J., & Mei, B. (2017). Anti-friction performance of FeS nanoparticle synthesized by biological method. *Applied Surface Science*, 407, 21-28.

- [33] Kumar, C. S. (Ed.). (2013). UV-VIS and photoluminescence spectroscopy for nanomaterials characterization (pp. 231-2<sup>^</sup>). Berlin, Heidelberg: Springer.
- [34] Li, H., Zhu, L., Xia, M., Jin, N., Luo, K., & Xie, Y. (2016). Synthesis and investigation of novel ZnO–CuO core-shell nanospheres. *Materials Letters*, 174, 99-101
- [35] Zhang, C., Yin, L., Zhang, L., Qi, Y., & Lun, N. (2012). Preparation and photocatalytic activity of hollow ZnO and ZnO–CuO composite spheres. *Materials Letters*, 67(1), 303-307.
- [36] Park, Y. J., Yang, J. H., Ryu, B. D., Cho, J., Cuong, T. V., & Hong, C. H. (2015). Solution-processed multidimensional ZnO/CuO heterojunction as ultraviolet sensing. *Optical Materials Express*, 5(8), 1752-1758.
- [37] Fu, Q. M., He, D. C., Yao, Z. C., Peng, J. L., Zhao, H. Y., Tao, H., ... & Zheng, G. (2018). Self-powered ultraviolet photodetector based on ZnO nanorod arrays decorated with sea anemone-like CuO nanostructures. *Materials Letters*, 222, 74-77.

## **Abstract:**

In this thesis, ZnO / CuO core-shell nanocomposites were prepared with three methods: sputtering, physical evaporation (PVD) and chemical vapor deposition (CVD). Then the structural, optical and electrical properties of the prepared spec were examined. Investigation of the X-ray diffraction patterns for samples confirmed mixture of the formation of a hexagonal phase for the Zinc oxide and a monoclinic phase for CuO. The optimal resivits from the optical properties of the core-shel samples showed that the band gap are bigger than CuO and smaller than ZnO, in the range of 2.05 eV- 2.13 eV. Also the samples synthesised by CVD and PVD methods have the lowest and highest reflectance respectively. Photoluminescence spectra at room temperature, showed that the samples prepared with PVD method has more strogest peaks in the visible (452 nm) and ultraviolet regions (364nm). The results of electrical studies also indicated that the ZnO / CuO samples synthesized by Sputtering and CVD method had the lowest and the highest electric resistivity respectively. The optical response measurements of the samples revealed the sample prepared by sputtering method has greater response compare to the other two methods.

**Keywords:** Sputtering, Physical vapor deposition, Chemical vapor deposition, Zinc oxide, copper oxide, Core-shell



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

M.Sc. Thesis in Solid State Physics

**Growth and Characterization of Structural Optical  
and electrical Properties of Core-Shell ZnO / CuO  
Nanocomposite**

**By: Mona Mehrabani**

Supervisors:

Dr. Morteza Izadifard

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

September 2019