

## تأثیر ناخالصی مس بر آشکارسازی نوری فرابنفش نانومیله‌های اکسید روی

علی خیاطیان<sup>۱</sup>، محمد الماسی کاشی<sup>۱</sup>، روح اله عظمی راد<sup>۲</sup>، روح اله شاکرنژاد<sup>۱</sup> و سعید صفا<sup>۲</sup>

۱. دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان

۲. گروه نانوفیزیک، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

پست الکترونیکی: khayatian@kashanu.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۰۲/۲۵؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۸/۰۴/۱۱)

### چکیده

در کار حاضر، نانومیله‌های هسته/پوسته اکسید روی/اکسید روی با پوسته آلیبده شده با غلظت‌های مختلف مس با استفاده از یک روش رشد دو مرحله‌ای شامل رشد گرمایی نانومیله‌ها به دنبال غوطه‌وری در محلول پوشش‌دهی استات روی آلیبده با نیترات مس ساخته شدند. تأثیر ناخالصی مس افزوده شده به پوسته نانومیله‌ها بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی آنها بررسی شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان داد که پوشش ایجاد شده روی میله‌ها، قطر متوسط آنها را از حدود ۴۰ nm به حدود ۶۰ nm افزایش می‌دهد. الگوهای پراش پرتوی ایکس برای همه نمونه‌ها، تشکیل ساختار اکسید روی شش‌گوشی و رتزیت بدون تشکیل هیچ فازی از اکسیدهای مس را نشان می‌دهد. همچنین جابه‌جایی قله (۰۰۲) به زوایای کوچک‌تر می‌تواند دلیلی بر حضور غالب یون‌های  $\text{Cu}^+$  در شبکه اکسید روی باشد. با توجه به اندازه‌گیری منحنی‌های جریان ولتاژ، مقاومت الکتریکی نانومیله‌ها با افزایش غلظت مس تا ۴/۵ درصد اتمی کاهش می‌یابد. این کاهش مقاومت بر اساس افزایش حامل‌های بار ناشی از حضور یون‌های  $\text{Cu}^+$  توضیح داده شد. پاسخ حسگرهای ساخته شده بر پایه نانومیله‌های هسته/پوسته اکسید روی نسبت به تابش فرابنفش اندازه‌گیری شد. با افزایش میزان آلاینده مس، میزان پاسخ حسگرها یک روند افزایشی (بیش از ۵ برابر) را نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: نانومیله‌های هسته/پوسته، اکسید روی، آلاینده مس، آشکارساز تابش فرابنفش

### ۱. مقدمه

نورگسیل قطبش اسپینی [۴]، ادوات فتوولتاییک [۵]، نیم‌رساناهای مغناطیسی رقیق شده [۶] و حسگرهای شیمیایی [۷] به خود جلب کرده است. همچنین اکسید روی به صورت گسترده در ساخت حسگرهای تابش فرابنفش با پیکربندی فلز-نیم‌رسانا-فلز و اتصال‌های اهمی یا شاتکی، استفاده می‌شود [۸]. در این حسگرها، سازوکار پاسخ به تابش فرابنفش بر اساس تولید جفت‌های الکترون-حفره تحت تابش در یک

اکسید روی یک نیم‌رسانای نوع n با گاف انرژی پهن (حدود ۳/۳۷ eV)، انرژی بستگی اکسایتونی زیاد ( $< 60 \text{ meV}$ )، رسانش بالا، شفافیت ذاتی و ارزان قیمت می‌باشد [۱]. اکسید روی به دلیل برخورداری از خواص ممتاز، توجه گروه‌های تحقیقاتی زیادی در حوزه فناوری‌های نوظهوری از قبیل ساخت ادوات اسپیترونیکی [۲]، ابزارهای اپتوالکتریکی [۳]، دیودهای

میزبان با هر یک از حالات یونی  $Cu^+$  یا  $Cu^{2+}$  می‌تواند تغییرات متفاوتی را در خواص فیزیکی یا شیمیایی ماده ایجاد کند [۱۸]. ژائو و همکاران [۱۹] بهبود حسگر گاز  $H_2S$  ساخته شده بر پایه نانوفیبرهای اکسید روی آلاینده با اتم‌های مس را به افزایش سایت‌های فعال سطحی در اثر تزریق نواقص ساختاری ناشی از آلاینش مس نسبت دادند. یا در یک گزارش دیگر، تأثیر آلاینده مس تزریق شده به نانومیله‌های اکسید روی در بهبود فعالیت فوتوکاتالیزوری آنها، به سایت‌های گیرانداز سطحی ناشی از تزریق اتم‌های مس نسبت داده شده است [۲۰].

در نانومواد چندساختاری نیز از آلاینش هسته یا پوسته به عنوان سازوکاری برای اصلاح خواص و بهبود عملکرد مواد استفاده شده است. برای مثال، تأثیر غلظت ناخالصی اروپیم تزریق شده در پوسته نانومیله‌های هسته/پوسته اکسید روی/اکسید روی بر خواص آشکارسازی تابش فرابنفش توسط بامرادی و همکاران [۲۱] مورد بررسی قرار گرفت. لی و همکاران [۲۲] با ساخت نانوذرات هسته/پوسته اکسیدروی و آلاینیدن هسته مرکزی، مشاهده کردند که تزریق ناخالصی یون‌های ناخالصی مس درون هسته  $ZnO$  می‌تواند خواص الکترونیکی و اپتیکی نانساختار را دستخوش تغییر نماید. با توجه به وابسته بودن خواص الکتریکی و حسگری به ویژگی‌های سطحی نانساختارهای به کار رفته، تأثیر آلاینش لایه سطحی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. بنابراین در کار حاضر، اقدام به ساخت نانومیله‌های هسته/پوسته اکسید روی با پوسته آلاینده شده توسط اتم‌های مس کردیم. برای این منظور نانومیله‌ها به روش رشد گرمایی ساخته و سپس به روش غوطه‌وری و در محلول شامل غلظت‌های مختلف از ناخالصی مس پوشش‌دهی شد. تأثیر ناخالصی مس افزوده شده به پوسته نانومیله‌ها بر خواص ساختاری، اپتیکی، الکتریکی بررسی شد. همچنین خواص حسگری نانومیله‌ها نسبت به تابش فرابنفش اندازه‌گیری شد.

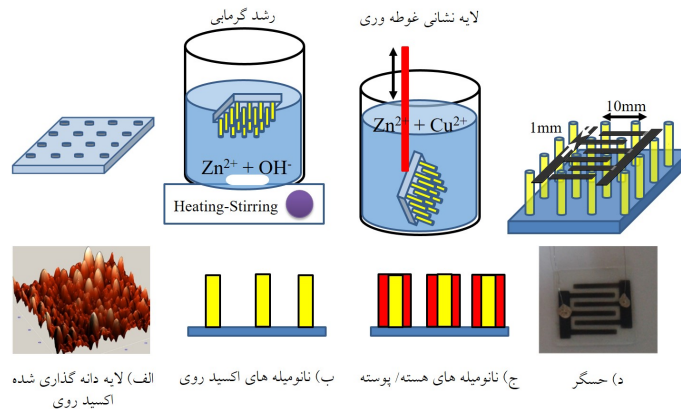
## ۲. مواد و روش‌ها

در ابتدا، زیرلایه‌هایی از جنس شیشه در حلال‌های استون، اتانول و سپس با آب دی‌یونیده درون دستگاه فراصوت تمیز

فرایند سریع و نیز فرایند نسبتاً کند جذب و واجذب اتم‌های اکسیژن در سطح ماده می‌باشد.

نانومیله‌های اکسید روی با برخورداری از سطح مؤثری بزرگ به علت داشتن نسبت طول به قطر زیاد و نیز محدودیت اندازه در دوبعد دارای بلورینگی نسبتاً خوب، چگالی مجتمع شونده‌گی بالا، توان مصرفی پایین و در نتیجه سازگاری فوق‌العاده برای استفاده در وسایل مبتنی بر میکروالکترونیک است [۹-۱۱]. همچنین نانومیله‌های اکسید روی با داشتن مساحت سطح فعال بزرگ و نیز قطر کوچک در مقایسه با طول دبای (عمق نفوذ میدان الکتریکی درون ماده توده‌ای)، خواص حسگری قابل ملاحظه‌ای را نشان می‌دهند [۹].

اخیراً نانومیله‌های چندساختاری توجه گروه‌های تحقیقاتی بسیاری را به خود معطوف ساخته‌اند. این نانساختارهای سه‌بعدی، به دلیل داشتن مساحت سطح مؤثر خیلی بزرگ و خواص شیمیایی سطحی ویژه کاربردهای وسیعی در حوزه‌های مختلف علوم و فناوری از جمله ساخت حسگرها دارند [۱۲] و [۱۳]. تاکنون نانومیله‌های اکسید روی چندساختاری در پیکربندهای مختلفی ساخته شده‌اند که از جمله آنها می‌توان به نانومیله‌های پوشش داده شده با فلزاتی از قبیل طلا، نقره، پلاتین و غیره جهت عامل دار کردن سطح و همچنین نانومیله‌های هسته/پوسته مانند  $ZnO/TiO_2$  [۱۴]،  $SnO_2/ZnO$  [۱۵] و  $ZnO/ZnS$  [۱۶] اشاره کرد. استفاده از نانومیله‌های چندساختاری هسته/پوسته به عنوان روش مناسبی برای کاهش نرخ بازترکیب به دلیل سد انرژی میان مواد هسته و پوسته یاد می‌شود [۱۷]. از آنجا که خواص حسگری در نانومیله‌های اکسید روی بر اساس واکنش‌های سطحی با گاز پیرامونی (جذب و واجذب گاز یا مولکول‌های اکسیژن هوا روی سطح)، پوشش‌دهی سطح با نانوذرات یا آلاینش با عناصری که وابستگی شیمیایی قوی دارند می‌تواند منجر به بهبود عملکرد حسگری شود. معمولاً تزریق آلاینده‌ها به نانساختارها منجر به ایجاد نواقصی در شبکه بلوری آنها می‌شود که به نوبه خود می‌تواند نقش مؤثری را در کیفیت جذب و واجذب مولکول‌ها ایفا کنند [۷]. ناخالصی مس با داشتن ویژگی آمفوتری و شرکت در بلور



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طرح‌واره از فرایند رشد نانومیله‌های هسته/ پوسته اکسید روی به همراه تصویر AFM از لایه دانه‌بندی شده و تصویر از حسگر ساخته شده. (الف) دانه‌گذاری بستر شیشه به روش لایه نشانی چرخشی به همراه تصویر AFM، (ب) رشد نانومیله‌ها با روش گرمایی، (ج) پوشش‌دهی نانومیله‌ها توسط یک لایه از جنس اکسید روی آلاینده با ناخالصی مس به روش غوطه‌وری، (د) حسگر ساخته شده.

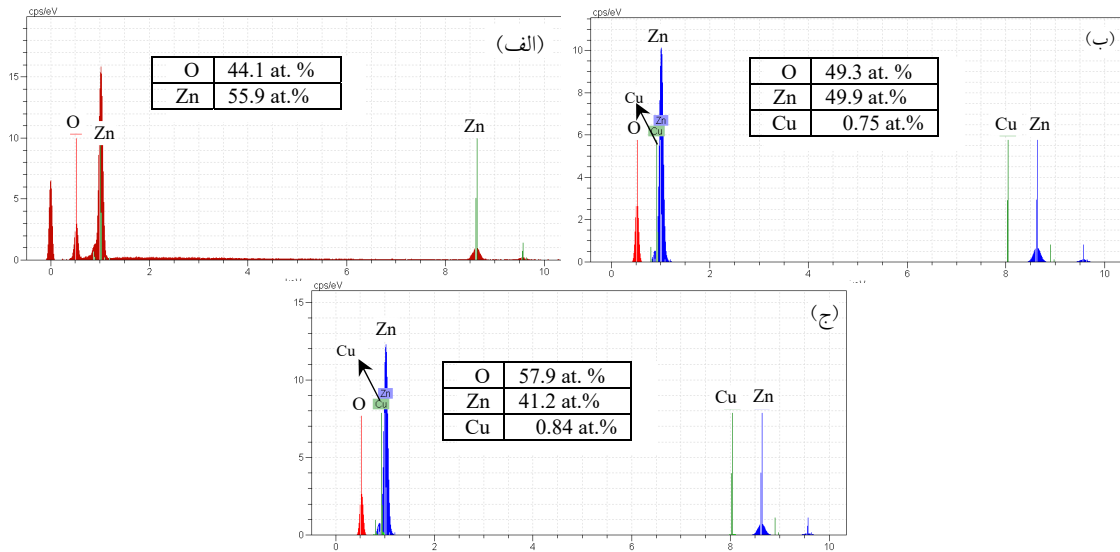
دی‌یونیده شسته و در جریان هوای گرم به آرامی خشک شد و در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت پخت شدند.

برای ایجاد لایه پوسته آلاینده شده بر روی نانومیله‌های اکسید روی (نانومیله هسته/ پوسته) از روش غوطه‌وری استفاده شد. برای این منظور، محلولی شامل  $0.5\text{ M}$  استات روی و  $0.6\text{ M}$  دی‌اتانول آمین به همراه غلظت‌های مختلف نیترات مس (با نسبت مولی نیترات مس به نیترات روی برابر با  $0, 0.5, 1.5, 4.5$  و  $9$  درصد اتمی) حل شده در حلال اتانول تهیه شد. سپس نمونه‌ها شامل نانومیله‌های اکسید روی به صورت عمودی و با سرعت  $3\text{ cm/min}$  در محلول فوق غوطه‌ور شدند. بعد از  $2$  دقیقه سکون، نمونه‌ها با همان سرعت از درون محلول بیرون کشیده شدند شکل ۱ (ج). در این مرحله برای ضخیم و یکنواخت شدن لایه پوسته‌ای، بعد از  $10$  دقیقه خشک شدن نمونه در دمای  $180^{\circ}\text{C}$ ، فرایند غوطه‌وری دوباره تکرار شد. سپس همه نمونه‌ها در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند.

مشخصات ساختاری و ریخت نمونه‌ها توسط آنالیز پراش پرتوی ایکس (XRD, X'Pert PRO, Philips) و میکروسکوپ الکترونی (SEM, VEGA, TESCAN) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM, NT-MDT) مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور مشخصه‌یابی الکتریکی و نیز بررسی خواص حسگری نمونه‌ها،

سپس یک لایه نازک از جنس اکسید روی به روش لایه‌نشانی چرخشی روی سطح شیشه لایه‌نشانی و بعد از عملیات حرارتی به عنوان جوانه برای رشد نانومیله‌ها استفاده شد. محلول لایه‌نشانی شامل استات روی دوآبه با غلظت  $0.5\text{ M}$  به همراه دی‌اتانول آمین با غلظت  $0.6\text{ M}$  بود که در اتانول به عنوان حلال حل شده بودند. این مخلوط به مدت  $20\text{ min}$  در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  برای به دست آوردن محلولی شفاف و همگن هم‌زده شد. سپس با ریختن چند قطره از محلول بر روی شیشه، لایه‌نشانی در سرعت چرخش  $3000\text{ rpm}$  و در مدت زمان چرخش  $30\text{ s}$  انجام شد. برای خشک کردن لایه نشانداده شده، نمونه به مدت  $10$  دقیقه در دمای  $180^{\circ}\text{C}$  نگهداشته شد. مراحل فرایند لایه‌نشانی و حرارت‌دهی بالا،  $5$  بار تکرار شد تا لایه‌ای یکنواخت بر روی سطح شیشه تشکیل شود. در نهایت نمونه در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  و به مدت یک ساعت پخت شد. در شکل ۱ (الف) طرح‌واره‌ای از فرایند رشد به همراه تصویر AFM از سطح بستر دانه‌گذاری شده نشان داده شده است.

محلول لازم برای رشد نانومیله‌ها شامل نیترات روی  $0.01\text{ M}$  و هیدروکسید سدیم با غلظت  $0.1\text{ M}$  بود. نانومیله‌ها در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  و با غوطه‌ور کردن بستر دانه‌بندی شده به صورت وارونه درون محلول و در مدت زمان  $1.5$  ساعت رشد داده شدند شکل ۱ (ب). بعد از اتمام فرایند رشد، نمونه با آب



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) آنالیز عنصری EDS برای نانومیله‌های کپسوله شده ZnO/ZnO خالص (ب) نیز با پوسته آلیبده شده با ناخالصی مس ۰٫۵ و (ج) ۴٫۵ درصد اتمی.

الکترودهای طلا به ضخامت ۷۰nm بر روی نمونه‌ها در یک پیکربندی فلز-نیم‌رسانا-فلز توسط دستگاه لایه‌نشانی کندوپاش ایجاد شد. این پیکربندی شامل دو الکتروود شانه‌ای در هم رفته بود. پهنا و طول هر شاخه به ترتیب ۱ و ۱۰ میلی‌متر و فاصله بین الکتروودی ۱ mm بود شکل ۱ (د). اندازه‌گیری خواص حسگری نسبت به تابش فرابنفش در دمای اتاق و در مجاورت هوا و تحت یک لامپ فرابنفش با توان تابشی  $0.92 \text{ mW/cm}^2$  انجام شد.

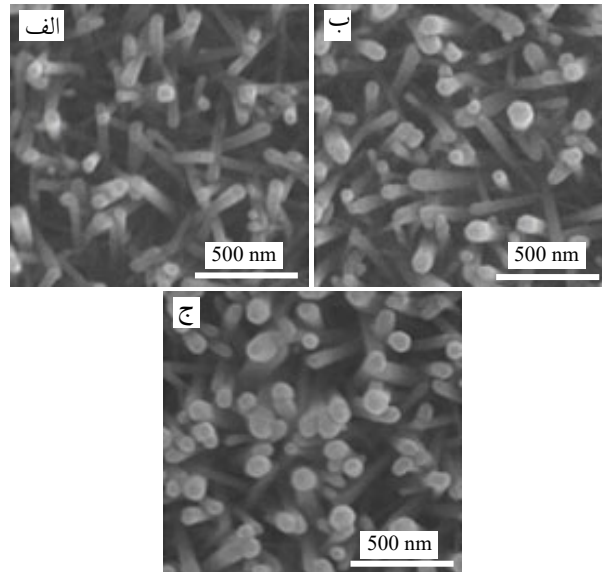
۳. نتایج و بررسی

در شکل ۲ (الف) نتایج آنالیز عنصری (EDS) برای نانومیله‌های کپسوله شده ZnO/ZnO خالص و نیز با پوسته آلیبده شده با ناخالصی مس ۰٫۵ شکل ۲ (ب) و ۴٫۵ درصد اتمی (شکل ۲ (ج)) نشان داده شده است. در طیف هر سه نمونه، یک قله اکسیژن در  $0.53 \text{ keV}$  و دو قله در  $1.01$  و  $8.6 \text{ keV}$  مربوط به روی مشاهده می‌شود. همچنین با افزودن مس به لایه پوسته، دو قله در طیف EDS ( $0.94$  و  $8.03 \text{ keV}$ ) مربوط به سیگنال مس ظاهر شده است که ثابت می‌کند که پوسته نانومیله‌ها به خوبی با اتم‌های مس آلیبده شده است (شکل ۲ (ب) و (ج)).

در شکل ۳ (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح نانومیله‌های ZnO خام (بدون پوسته)، نانومیله‌های هسته/پوسته

ZnO/ZnO خالص در شکل ۳ (ب) و هسته/پوسته آلیبده با ۴٫۵ اتمی مس در شکل ۳ (ج) مشاهده می‌شود. شامل نانومیله‌هایی با قطری در حدود ۴۰-۶۰ نانومتر است. درحالی‌که نانومیله‌های کپسول شده خالص و آلیبده دارای قطری در حدود ۶۰-۱۰۰ نانومتر هستند. تعداد میله‌ها در واحد سطح برای هر سه نمونه تقریباً یکسان و برابر  $3 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$  شمارش شد. آشکار است که در طی فرایند کپسوله کردن، نانومیله‌ها توسط یک لایه نازک پوشش داده شده در حالی که تعداد آنها دستخوش تغییر نمی‌شود. بنابراین کپسوله کردن نانومیله‌ها به روش غوطه‌وری، یک روش مناسب برای اصلاح و آرایش سطح نانومیله‌ها با کمترین تغییر در ریخت آنها است. این در حالی است که گزارش شده که افزایش کاتیون‌های مس (تا ۲ درصد اتمی) به محلول گرمایی در حین رشد نانومیله‌ها، می‌تواند سبب افزایش شدید قطر میله‌ها از ۷۵ به ۱۲۰ نانومتر و نیز کاهش قابل ملاحظه در تعداد آنها در واحد سطح شود [۲۳]. قطر نانومیله‌ها و چگالی سطحی آنها به صورت قابل ملاحظه‌ای به چگالی مکان‌های هسته‌بندی و نیز pH محلول وابسته است. بنابراین در روش‌های آرایش دیگر که مبتنی بر تزریق ناخالصی‌های مس درون حمام واکنش می‌باشد، افزودن ناخالصی به حمام سبب افزایش چگالی مکان‌های هسته‌سازی و

شکل ۳ (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح نانومیله‌های ZnO خام (بدون پوسته)، نانومیله‌های هسته/پوسته

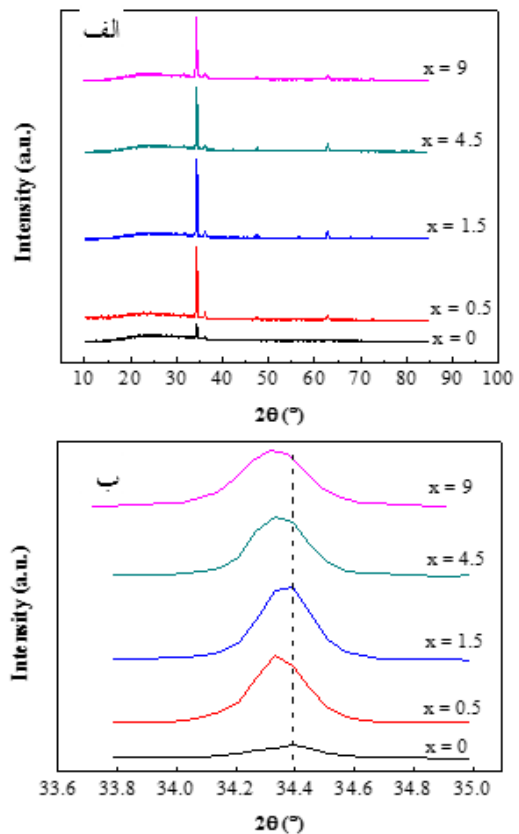


شکل ۳. تصاویر SEM از سطح نانومیله‌های اکسید روی خام (الف)، نانومیله‌های هسته/پوسته اکسید روی خالص (ب) و نانومیله‌های هسته/پوسته آلاینده با ۴٫۵ at.% مس (ج).

در نتیجه افزایش نرخ رشد و درشت شدن و افزایش رشد عرضی میله‌ها می‌گردد. همچنین تأثیر مخرب افزودن ناخالصی مس به حمام رشد اکسید روی که منجر به کاهش طول و نسبت ابعادی میله‌ها و در نتیجه کاهش چگالی آنها در سطح شده توسط گروه‌های دیگری نیز گزارش شده است [۲۴ و ۲۵].

در شکل ۴ (الف) الگوهای پراش نانومیله‌های هسته/پوسته اکسید روی خالص و با پوسته آلاینده با غلظت‌های مختلف مس نشان داده شده است. قله‌های ظاهر شده در همه نمونه‌ها یکسان و مربوط به صفحات بلوری (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲) و (۱۰۳) است، که بیانگر بلوری شدن ماده در یک ساختار شش گوشه ورتزیت است. همه قله‌های ظاهر شده در الگوهای پراش متناظر با ساختار اکسید روی بوده و هیچ فاز دیگری از قبیل Cu، CuO و Cu<sub>2</sub>O مشاهده نمی‌شود. بنابراین می‌توان استنتاج کرد که اتم‌های مس به صورت جانشین یا بین‌نشین در شبکه بلوری اکسید روی مشارکت کرده‌اند [۲۶].

همچنین قله اصلی (۰۰۲) در الگوها نشان دهنده رشد ترجیحی بلور در امتداد محور c بلوری و عمود بر سطح بستر شیشه است. قله (۰۰۲) از الگوی پراش نمونه‌ها در شکل ۴ (الف) نشان داده شده است. شدت قله (۰۰۲) با افزایش غلظت مس از



شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) الگوهای پراش نانومیله‌های هسته/پوسته ZnO/ZnO-xCu (۰ ≤ x ≤ ۹ at.%). (ب) نمایشی از قله (۰۰۲) در همه نمونه‌ها.

۵۳/۶، ۵۳/۱، ۵۱/۲ و ۴۷/۲ برای مقادیر ناخالصی به ترتیب صفر، ۰/۵، ۱/۵، ۴/۵ و ۹ درصد اتمی تخمین زده شد. معمولاً افزودن ناخالصی به نانوساختارها منجر به کاهش اندازه متوسط بلورکها در آنها می‌شود [۲۹]. در مقالات اشاره شده است که با ورود ناخالصی مس به درون شبکه بلوری اکسید روی، هسته‌بندی و در نتیجه رشد اکسید روی کاهش می‌یابد [۲۸]. این در حالی است که روش خاص آلیش به کار برده شده در این تحقیق (آلیش در لایه پسته‌ای) شرایط را به گونه‌ای رقم زده است که توانسته این ضریب مهم را با افزایش ناخالصی تا حدود زیادی بدون تغییر نگهدارد.

طیف عبور نوری نانومیله‌های هسته/ پوسته اکسید روی آلاییده با مس در شکل ۵ (الف) نشان داده شده است. با افزایش آلاینده مس، میزان عبور در ناحیه مرئی کاهش یافته و یک جابه‌جایی سرخ در لبه جذب مشاهده می‌شود. شکاف انرژی نواری با روش توک محاسبه برای نمونه‌ها محاسبه شد شکل ۵ (ب). آشکار است که شکاف انرژی نمونه‌ها با افزایش ناخالصی مس کاهش می‌یابد. چنین رفتاری توسط گروه‌های دیگر نیز گزارش شده است [۳۰ و ۳۱]. با توجه به قطر نانومیله‌ها (حدود ۱۰۰-۶۰ نانومتر)، کاهش شکاف انرژی نمی‌تواند ناشی از اثرات حد کوانتومی که معمولاً در ابعاد چند نانومتری ظاهر می‌شود نسبت داده شود. بلکه این کاهش در شکاف انرژی را می‌توان ناشی از خم‌شدگی لبه نواری در اثر تزریق ناخالصی مس بیان کرد [۲۰].

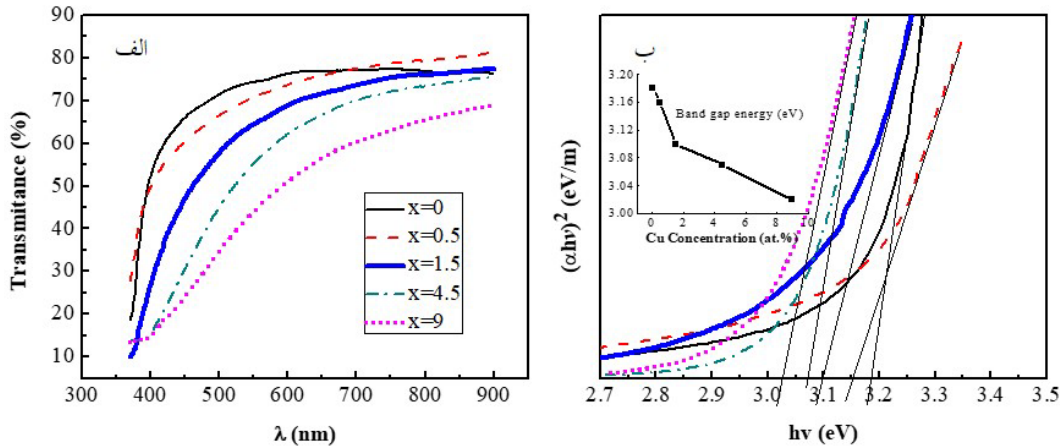
در شکل ۶ (الف) منحنی‌های جریان بر حسب ولتاژ (I-V) برای همه نمونه‌ها نشان داده شده است. از منحنی‌ها مشخص است که روند تغییر جریان عبوری بر حسب ولتاژ دو سر نمونه کاملاً خطی بوده که بیانگر ایجاد یک اتصال از نوع اهمی در یک پیکربندی فلز-نیم رسانا-فلز می‌باشد. از شیب منحنی‌های I-V، مقدار مقاومت حسگرها محاسبه و در شکل ۶ (ب) آورده شده است. نانوساختارهای اکسید روی به عنوان نیم رسانای نوع n شناخته شده‌اند. هنگامی که آنها در مجاورت هوا قرار می‌گیرند مولکول‌های اکسیژن روی سطح ZnO جذب شده و به عنوان جایگاه‌های پذیرنده الکترون عمل می‌نمایند. بنابراین

صفر تا ۱/۵ درصد اتمی افزایش و سپس در غلظت‌های ناخالصی ۴/۵ و ۹ درصد کاهش می‌یابد. روند افزایشی شدت قله بیانگر بهبود بلورینگی نمونه‌ها است به گونه‌ای که می‌توان استنتاج کرد که نمونه با ۱/۵٪ مس دارای بیشترین میزان بلورینگی است. افزایش قله (۰۰۲) اکسید روی در حضور مقادیر بسیار کم آلاینده مس، توسط گروه‌های دیگر نیز گزارش شده است که به بهبود بلورینگی بلور در حضور یون‌های مس نسبت داده شده است [۹ و ۲۷]. با آلیش بلور اکسید روی توسط غلظت مناسبی از خالصی مس، اتم‌های مس به صورت بین‌نشین وارد شبکه بلوری شده و موجب بهبود رشد در جهت ترجیحی (۰۰۲) می‌شوند [۲۷].

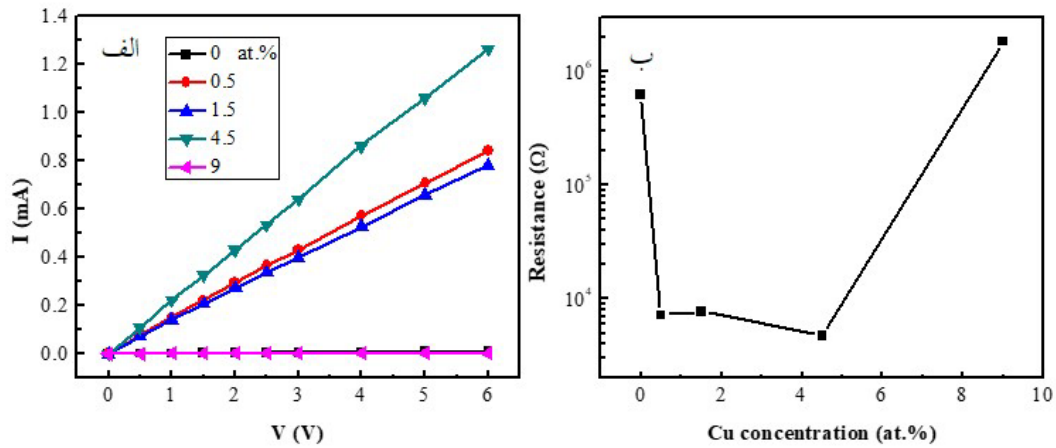
از طرف دیگر، موقعیت قله (۰۰۲) با افزودن ناخالصی مس به لایه اکسید روی پسته‌ای به سمت زوایای کوچک‌تر جابه‌جا شده است شکل ۴ (ب). این می‌تواند به جایگزین شدن یون‌های مس به جای یون‌های روی در شبکه بلوری و در حالت یونی  $Cu^{+}$  نسبت داده شود. یون‌های مس ناخالصی می‌توانند در دو حالت تک‌ظرفیتی و دو ظرفیتی یعنی  $+1$  و  $+2$  در شبکه بلوری اکسید روی میزبان مشارکت نمایند [۲۵ و ۲۸]. شعاع یون‌های  $Cu^{+}$ ،  $Cu^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  با هم‌آرایی ۴ تایی به ترتیب برابر با ۰/۰۷۷، ۰/۰۵۷ و ۰/۰۷۴ نانومتر است. با توجه به شعاع یونی، جابه‌جایی قله (۰۰۲) در همه نمونه‌های آلاییده به سمت زوایای کوچک‌تر را می‌توان به حضور غالب یون‌های  $Cu^{+}$  در شبکه اکسید روی نسبت داد [۹]. البته با توجه به اختلاف کم در شعاع یونی  $Zn^{2+}$  و  $Cu^{+}$ ، تغییر مشخصات ساختاری از قبیل جابه‌جایی موقعیت قله و یا اندازه ثابت‌های شبکه بلوری در حضور غلظت‌های پایین ناخالصی مس ممکن است روند مشخصی را از خود نشان ندهد مانند آنچه که برای آلیش با ۰/۵ درصد اتمی مشاهده شده است. چنین رفتاری توسط گروه‌های دیگر در خصوص آلیش اکسید روی با مس گزارش شده است [۲۴].

با توجه به اطلاعات به دست آمده از الگوهای پراش پرتوی ایکس، اندازه متوسط بلورکها به کمک رابطه شرر برای نانومیله‌های هسته/ پوسته محاسبه شد. این کمیت برابر با ۵۱/۴،

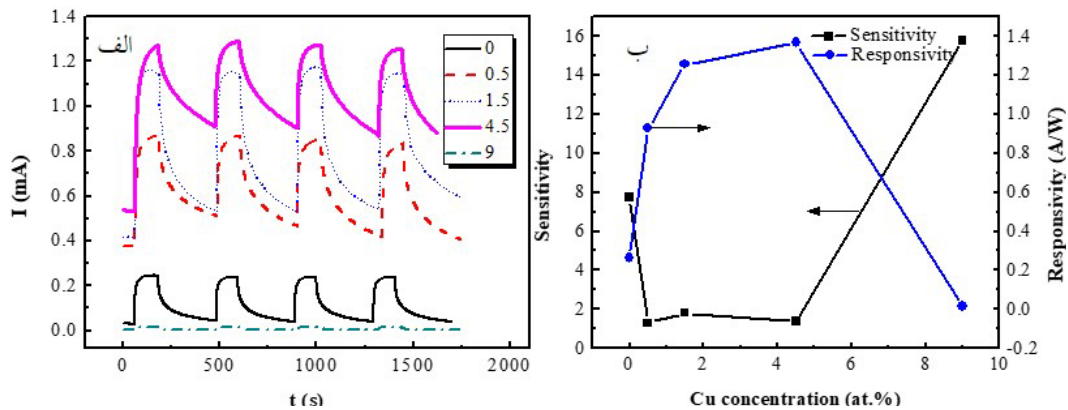




شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) طیف عبور نانومیله‌های هسته/ پوسته اکسید روی. (ب) نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  به همراه شکاف انرژی محاسبه شده برای همه نانومیله‌ها.



شکل ۶. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) نمودارهای جریان بر حسب ولتاژ برای حسگر با غلظت‌های مختلف آلاینده مس. (ب) تغییرات مقاومت نمونه‌های آلاییده با ناخالصی مس.



شکل ۷. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) نمودارهای تغییرات جریان تحت تاریکی و تابش فرابنفش برای نانومیله‌های هسته/ پوسته آلاییده با غلظت‌های مختلف مس در چهار چرخه متوالی. (ب) نمودارهای تغییرات میزان حساسیت و پاسخ‌دهی نانومیله‌های هسته/ پوسته آلاییده با غلظت‌های مختلف مس.

مشابهی در مقالات گزارش شده است که کاهش رسانندگی را با افزایش بیشتر ناخالصی به عواملی مانند کاهش بلورینگی، کاهش اندازه بلورکها و یا افزایش عوامل پراکنده ساز نسبت داده اند [۳۷ و ۳۸]. به طور کلی، ناخالصی می تواند سبب ظهور نواقص ساختاری در بلور از قبیل تهی جاهها، بین نشین ها، در رفتگی ها و نواقص فرنکل شوند [۲۶].

خواص حسگری نانومیله های هسته/ پوسته آلیاژ داده شده با غلظت های مختلف مس تحت تابش فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. هر آشکارساز به مدت دو دقیقه تحت تابش فرابنفش و پنج دقیقه در خاموشی نگهداشته شد و تغییرات جریان بر حسب زمان برای چهار چرخه متوالی ثبت شود (شکل ۸ الف). جریان تابشی حسگرها با افزایش غلظت آلاینده مس از صفر تا ۴٫۵ درصد اتمی از ۰٫۲۵ به ۱٫۲۸ mA افزایش یافته است. همچنین از شکل ۷ مشخص است که حسگرهای ساخته شده از تکرارپذیری نسبتاً بالایی برخوردارند. هنگامی که حسگر تحت تابش فرابنفش قرار می گیرد فوتون های تابشی با انرژی بیش از شکاف انرژی نواری اکسید روی (حدود ۳٫۳ eV) جذب ماده شده و جفت های الکترون-حفره تولید می نماید. حفره های تولید شده در امتداد میدان الکتریکی یا شیب پتانسیل سطحی به سطح اکسید منتقل می شوند. با ترکیب حفره ها با الکترون های جذب شده توسط مولکول های اکسیژن سبب تخلیه بار منفی مولکول های اکسیژن و در نتیجه واجذب آنها از سطح می شوند. با تولید جفت های الکترون-حفره در اثر تابش و حرکت حفره ها به سطح و گیرافتادگی آنها درون حالات گیرانداز عمیق سطحی، باز ترکیب این جفت ها در اثر جداسازی فضایی کاهش می یابد. بدین طریق الکترون های تولید شده می توانند آزادانه درون بلور جابه جا شوند. بنابراین می توان این الکترون ها را در یک پیکربندی حسگری فلز-نیم رسانا-فلز و توسط یک میدان الکتریکی خارجی روی الکترودها جمع آوری کرد. در نتیجه جریان عبوری از حسگر تحت تابش فرابنفش افزایش می یابد. از طرف دیگر به مجرد خاموش شدن لامپ UV و جذب مجدد مولکول های اکسیژن روی سطح، الکترون های آزاد به وسیله

الکترون های نوار رسانش به وسیله مولکول های اکسیژنی که جذب سطح شده اند گیر افتاده و تشکیل یون های  $O_2^-$  می دهند. براین اساس یک ناحیه سطحی تهی شده از الکترون (ناحیه تهی) ظاهر می شود و لذا منجر به کاهش ضخامت کانال رسانش سطحی در ZnO می شود [۳۲]. بنابراین کاهش چگالی حامل ها در ZnO به همراه گستردگی ناحیه تهی باعث افزایش مقاومت ماده می گردد. با بخشیدن الکترون های آزاد از نوار رسانش به مولکول های اکسیژن جذب شده، چگالی توزیع فضایی الکترونی دچار تغییر شده و یک ناحیه بار فضایی با بار تهی نزدیک سطح ایجاد می شود. در این ناحیه، به دلیل گرادیان بار و خم شدگی نواری یک میدان الکتریکی به وجود می آید [۳۳].

مقاومت نمونه ها با افزایش غلظت مس از  $0.62 M\Omega$  برای نمونه خالص به  $0.04 M\Omega$  برای نمونه با غلظت ۴٫۵ درصد اتمی کاهش یافته و سپس دوباره برای غلظت ۹ درصد اتمی به  $1.85 M\Omega$  افزایش می یابد. تغییر مقاومت نمونه ها بر حسب غلظت ناخالصی مس افزوده شده به لایه پوسته ای را می توان به خوبی بر اساس نتایج به دست آمده به وسیله آنالیز پراش پرتوی ایکس شرح داد. اتم های مس جایگزین شده در شبکه اکسید روی در دو حالت یونی  $Cu^+$  و  $Cu^{2+}$  می توانند تأثیر متفاوتی بر خواص ساختاری و الکتریکی اکسید روی داشته باشند [۳۴]. یون های مس تک ظرفیتی  $Cu^+$  به صورت  $Cu_2O$  در ترکیب شرکت می کنند [۳۵]. یون های مس تک ظرفیتی جایگزین شده به جای یون های روی به دلیل برخورداری از پتانسیل یونش کمتر از یون های روی می توانند به سادگی یونیده و در نتیجه غلظت اتم های بخشنده را بیشتر و مقاومت الکتریکی ماده را کاهش دهند. این در حالی است که یون های مس با حالت دو ظرفیتی می تواند سبب افزایش مقاومت نمونه شوند [۳۶]. در نمونه های آلاییده با ناخالصی مس، با افزایش یون های  $Cu^+$  حامل های بار الکترونی افزایش یافته و از این رو مقاومت الکتریکی نمونه کاهش می یابد. این روند کاهش مقاومت تا غلظت ۴٫۵ درصد اتمی ادامه داشته است. با افزایش غلظت ناخالصی مس به میزان ۹ درصد اتمی، مقاومت الکتریکی حسگر افزایش شدیدی را نشان می دهد. موارد



جریان تابشی به حدود  $60 \mu\text{A}$  با استفاده از شبکه از نانومیله‌های اکسید روی مرتبه‌ای گزارش شده است [۶]. بامرادی و همکاران [۲۱] با ساخت حسگر بر پایه نانومیله‌های هسته/ پوسته  $\text{ZnO/ZnO}$  و آلییدن لایه پوسته توسط اتم‌های یورویوم (Eu) به یک بهبود قابل ملاحظه در میزان پاسخ تابشی دست یافتند. همچنین یک افزایش دو برابری در پاسخ تابشی برای نانومیله‌های اکسید روی آلییده شده با اتم‌های منیزیم گزارش شده است [۸]. این درحالی است که در کار حاضر، با ایجاد یک لایه پوسته‌ای از اکسید روی آلییده شده توسط اتم‌ها مس، میزان جریان تابشی به حدود  $\text{mA}$  افزایش یافته است.

#### ۴. نتیجه‌گیری

در این مقاله تأثیر آلیش پوسته نانومیله‌های اکسید روی با غلظت‌های مختلف مس بر خواص ساختاری، اپتیکی، الکتریکی گزارش شده است. برای این منظور نانومیله‌های اکسید روی به روش گرمایی رشد داده و سپس یک لایه از جنس اکسید روی آلییده با ناخالصی مس (۰، ۰.۵، ۱.۵، ۴.۵ و ۹ درصد اتمی) روی آنها پوشش داده شد. ضخامت پوسته آلییده شده با مقادیر مختلف مس یکسان و تقریباً برابر با  $20 \text{nm}$  اندازه‌گیری شد. با افزودن ناخالصی مس در شبکه بلوری و بدلیل شعاع بزرگ‌تر یون‌های  $\text{Cu}^+$  نسبت به یون‌های  $\text{Zn}^{2+}$ ، قله (۰.۰۲) در الگوهای پراش به سمت زوایای کوچک‌تر جابه‌جا می‌شود. همچنین تأثیر ناخالصی مس بر مقاومت نانومیله‌ها بر اساس افزایش الکترون‌های آزاد ناشی از حضور یون‌های  $\text{Cu}^+$  در بلور و در نتیجه کاهش مقاومت الکتریکی توضیح داده شد. با توجه به کاهش مقاومت الکتریکی حسگرهای ساخته شده بر پایه نانومیله‌های هسته/ پوسته اکسید روی، میزان پاسخ این حسگرها نسبت به تابش UV افزایش قابل ملاحظه‌ای را نشان می‌دهد.

مولکول‌های اکسیژن گیر می‌افتند. و با این سازوکار جریان کاهش می‌یابد.

در شکل ۷ (ب) نمودارهای تغییر حساسیت و پاسخ‌دهی تابشی آشکارسازها بر حسب غلظت ناخالصی نشان داده شده است. حسگر ساخته شده بر پایه نانومیله‌های آلییده با  $4/5$  درصد اتمی مس دارای بیشترین مقدار پاسخ‌دهی تابشی ( $1/28 \text{ A/W}$ ) بوده در حالی که حساسیت آن کمترین مقدار می‌باشد. بنابراین با تزریق ناخالصی مس به پوسته نانومیله‌ها، میزان پاسخ‌دهی آنها به تابش فرابنفش حدود ۵ برابر بهبود می‌یابد. افزایش جریان تابشی یا پاسخ‌دهی حسگر با افزایش ناخالصی را می‌توان ناشی از افزایش حامل‌های بار و در نتیجه افزایش جریان در آنها دانست. در بررسی خواص الکتریکی نانومیله‌های آلییده با مس مشاهده شد که نمونه با  $4/5$  درصد اتمی مس دارای کمترین مقاومت می‌باشد (شکل ۶ (ب)). به طور کلی، رفتار حسگرهای ساخته شده بر پایه نانومیله‌های آلییده با ناخالصی مس را می‌توان بر اساس کیفیت ناحیه تهی آنها شرح داد. جایی که تغییر حامل‌های بار تأثیر بسزایی در ویژگی‌های لایه تهی تشکیل شده روی سطح نانومیله‌ها دارد.

معمولاً جریان زمینه و نیز جریان تابشی آشکارسازهای ساخته شده بر پایه نانومیله‌های اکسید روی خیلی پایین در حدود میکروآمپر می‌باشد. بنابراین نیاز به دستگاه‌های اندازه‌گیری خیلی حساس برای اندازه‌گیری سیگنال تولید شده در آشکارساز می‌باشد. مثلاً محراییان و همکاران با رشد نانومیله‌های اکسید روی به روش گرمایی و استفاده از آنها به عنوان حسگر تابش فرابنفش، جریان تابشی حدود  $3/5 \mu\text{A}$  را تحت شدت تابش  $6/75 \text{ mW/cm}^2$  گزارش کردند [۳۹]. در سال‌های اخیر، استفاده از نانومیله‌های اکسید روی چند ساختاری جهت بهبود میزان جریان و پاسخ‌دهی تابشی حسگرهای فرابنفش پیشنهاد شده است. برای مثال، یک افزایش

#### مراجع

- پژوهش فیزیک ایران ۱۷، ۴ (۲۰۱۷) ۵۶۱.
- K Kihara and G Donnay, *The Canadian Mineralogist* 23 (1985) 647.

- S Safa, M Asghari, S Mokhtari, and R Azimirad, *Iranian J. Phys. Res.* 17, 4 (2017) 561.

۱. س صفا، م اصغری، س مختاری و ر عظیمی راد، مجله

20. R Mohan, K Krishnamoorthy, and S-J Kim, *Solid State Communications* **152** (2012) 375.
21. M Babamoradi, H Sadeghi, R Azimirad, and S Safa, *Optik* **167** (2018) 88.
22. M-h Li, X-m Chen, J-p Xu, X-s Zhang, Y-y Wu, P Li, X-p Niu, C-y Luo, and L Li, *Optoelectronics Letters* **8** (2012) 241.
23. M Babikier, D Wang, J Wang, Q Li, J Sun, Y Yan, Q Yu, and S Jiao, *Nanoscale Research Letters* **9** (2014) 199.
24. S Pung, C Ong, K M Isha, and M Othman, *Sains Malaysiana* **43** (2014) 273.
25. R Shabannia, *Journal of Molecular Structure* **1118** (2016) 157.
26. C-L Hsu, Y-D Gao, Y-S Chen, and T-J Hsueh, *American Chemical Society, Applied Materials & Interfaces* **6** (2014) 4277 .
27. X Wang, C Song, K Geng, F Zeng, and F Pan, *Applied Surface Science* **253** (2007) 6905.
28. V Vaiano, G Iervolino, and L Rizzo, *Applied Catalysis B: Environmental* **12** (2018) 562.
29. C Lin et al., *Thin Solid Films* **529** (2013) 479.
30. M B Rahmani, S-H Keshmiri, M Shafiei, K Latham, W Wlodarski, J Du Plessis, and K Kalantar-Zadeh, *Sensor Letters* **7** (2009) 621.
31. G Shukla, *Applied Physics A* **97** (2009) 115.
32. C Chang, M Hon, and I Leu, *Sensors and Actuators B: Chemical* **151** (2010) 15.
33. C Soci, A Zhang, B Xiang, S A Dayeh, D Aplin, J Park, X Bao, Y-H Lo, and D Wang, *Nano Letters* **7** (2007) 1003.
34. W L Ong, H Huang, J Xiao, K Zeng, and G W Ho, *Nanoscale* **6** (2014) 1680.
35. X Wang, D Li, F Zeng, and F Pan, *Journal of Physics D: Applied Physics* **38** (2005) 4104.
36. S Singhal, J Kaur, T Namgyal, and R Sharma, *Physica B: Condensed Matter* **407** (2012) 1223.
37. W Yan et al., *Advanced Materials* **24** (2012) 353.
38. E Chikoidze, M Boshta, M Sayed, and Y Dumont, *Journal of Applied Physics* **113** (2013) 043713.
39. M Mehrabian, R Azimirad, K Mirabbaszadeh, H Afarideh, and M Davoudian, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* **43** (2011) 1141.
3. P Thompson, D Cox, and J Hastings, *Journal of Applied Crystallography* **20** (1987) 79.
4. O Akhavan, M Mehrabian, K Mirabbaszadeh, and R Azimirad, *Journal of Physics D: Applied Physics* **42** (2009) 225305.
5. L Ahmadkhani and R Abbasi, *Iranian J. Phys. Res.* **17**, 3 (2017) 337.
۵. ل احمدخانی و ر عباسی، مجله پژوهش فیزیک ایران **۱۷**، ۳ (۲۰۱۷) ۳۳۷.
6. S F Akhtarianfar, A Khayatian, R Shakernejad, M Almasi-Kashi, and S W Hong, *Royal Society of Chemistry, Advances* **7** (2017) 32316.
7. A Khayatian, M A Kashi, R Azimirad, and S Safa, *Journal of Physics D: Applied Physics* **47** (2014) 075003.
8. G Srinivasan, N Gopalakrishnan, Y Yu, R Kesavamoorthy, and J Kumar, *Superlattices and Microstructures* **43** (2008) 112.
9. L E Greene, M Law, J Goldberger, F Kim, J C Johnson, Y Zhang, R J Saykally, and P Yang, *Angewandte Chemie International Edition* **42** (2003) 3031.
10. J-W Kim, S J Lee, P Biswas, T I Lee, and J-M Myoung, *Applied Surface Science* **406** (2017) 192.
11. Y-M Lee, C-M Huang, H-W Chen, and H-W Yang, *Sensors and Actuators A: Physical* **189** (2013) 307.
12. B S Sannakashappanavar, C Byrareddy, P S Kumar, and A B Yadav, *Superlattices and Microstructures* **117** (2018) 503.
13. Q Zhang, M Honda, S Takayanagi, and Y Ichikawa, *Japanese Journal of Applied Physics* **57** (2018) 070306.
14. M Kwiatkowski, R Chassagnon, O Heintz, N Geoffroy, M Skompska, and I Bezverkhyy, *Applied Catalysis B: Environmental* **204** (2017) 200.
15. B Zhang et al., *Materials Letters* **160** (2015) 227.
16. W Xia, L Guan, X Zeng, J Yang, H He, and Y Cao, *Journal of Physics D: Applied Physics* **52** (2018) 035501.
17. S Ilican, Y Caglar, and M Caglar, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **10** (2008) 2578.
18. O Lupan, T Pauporté, B Viana, and P Aschehoug, *Electrochimica Acta* **56** (2011) 10543.
19. M Zhao, X Wang, L Ning, J Jia, X Li, and L Cao, *Sensors and Actuators B: Chemical* **156** (2011) 588.