

# بارگذاری آرایه نانومیله‌های ZnO با فیلم نازک اکسید مس: یکسوسازی و

## فعالیت فوتوکاتالیستی

سیما برخوردار پرواتی، علی رحمتی

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولی عصر (عج)، رفسنجان، استان کرمان

مهلا قائمی مقدم

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان، سنندج، استان کردستان

(دریافت مقاله: ۹۷/۱۰/۱۳ - پذیرش مقاله: ۹۹/۰۱/۱۲)

### چکیده

در کار حاضر، ساختار نامتجانس دو مؤلفه‌ای از آرایه نانومیله‌های اکسید روی (ZnO NRs) و ساختارهای اکسید مس (CuO) رشد داده می‌شود. نانومیله‌های یک بعدی ZnO به کمک لایه جوانه‌زنی به‌وسیله روش شیمیایی تر در دمای پایین رشد داده می‌شوند. سپس فیلم نازک اکسید مس با اکسایش حرارتی فیلم نازک Cu نهشت‌شده با کندوپاش مگنترونی بر ZnO NRs به منظور افزایش و گسترش جذب اپتیکی در ناحیه مرئی تشکیل می‌شود. مشخصه‌های نوری، ساختاری، ریختی، الکتریکی و چگونگی فصل‌مشترک ساختار نامتجانس ZnO NRs/CuO TF به وسیله آنالیزهای طیف‌سنجی UV-Vis-near IR، پراش‌سنجی پرتو X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی - گسیل میدانی / طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتو X (FE-SEM / EDX) و اندازه‌گیری مشخصه جریان - ولتاژ مطالعه می‌شوند. با اکسایش حرارتی فیلم نازک Cu بر ZnO NRs در بازه دمایی  $200-600^{\circ}\text{C}$  باعث تشکیل ساختار نامتجانس ZnO NRs/CuO TF می‌شود. جذب پیوند ZnO NRs/CuO TF نسبت به ZnO NRs لخت در ناحیه مرئی افزایش می‌یابد فعالیت فوتوکاتالیستی ساختارهای نامتجانس ZnO NRs/CuO از طریق کاهش رودامین بی (RhB) تحت تابش نور UV و مرئی بررسی شد. فعالیت فوتوکاتالیستی و آهنگ تخریب RhB توسط ZnO NRs/CuO TF نسبت به ZnO NRs لخت افزایش قابل توجهی می‌یابد.   
واژه‌های کلیدی: نانوساختارهای یک بعدی اکسید روی، کندوپاش مگنترونی، شیمیایی تر، اکسایش حرارتی.

## ZnO Nanorods Array Loading by CuO thin film: Rectifying and Photocatalytic Activity

Sima Barkhordar Baravati, Ali Rahmati

Department of Physics, Faculty of science, Vali-e-Asr University of Rafsanjan

Mahla Ghaemi- Moghadam

Department of Physics, Faculty of science, University of Kordestan

(Received 3 January 2019, accepted 31 March 2020)

### Abstract

In the present work, two- component heterostructure of ZnO nanorods array (ZnO NRs) and CuO nanostructure has been grown. Well-aligned ZnO NRs have been synthesized using seed layer by low temperature wet chemical method. Then, CuO thin film has been formed by thermal oxidation of Cu thin film deposited by magnetron sputtering on ZnO NRs to increase and expand optical absorption to visible region. The structure, morphology and chemical, optical, photocatalytic properties of ZnO NRs/CuO heterostructures have been studied by, X-ray diffractometry (XRD), field emission- scanning electron microscope/ energy dispersive X-ray spectroscopy (FE-SEM /EDX), UV-Vis- near IR optical absorption spectroscopy, and current - voltage measurement, respectively. Thermal oxidation of Cu thin film on ZnO NRs in the temperature range  $200-600^{\circ}\text{C}$  Cause ZnO NRs/CuO TF heterostructure to form. The ZnO NRs/CuO heterostructures increase and expand optical absorption to visible range in comparison to bare ZnO NRs. Photocatalytic activity of ZnO NRs/CuO heterostructure was investigated through Rhodamine B (RhB) photodegradation under UV- Vis irradiation. Photocatalytic efficiency of ZnO NRs/CuO heterostructure is considerably increased in comparison to bare ZnO NRs.

**Key words:** One- dimensional ZnO Nanostructure, Magnetron Sputtering, Wet Chemical, Thermal Oxidation .

**E-mail of Corresponding author:** alirahmati1980@gmail.com.

## مقدمه

علاقه به پژوهش در زمینه نیم‌رساناهای با گاف پهن از جمله اکسید روی (ZnO) بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. ZnO عنوان یک نیم‌رسانا ذاتی n دارای ویژگی‌های بسیاری از جمله تحرک الکترونی بالا، رسانندگی حرارتی بالا، شفافیت، گاف مستقیم (۳/۳eV)، انرژی اکسایشی بزرگ و رشد آسان آن به صورت نانو ساختارها می‌باشد که استفاده از آن را برای کاربردهای اپتوالکترونیک، شفافیت الکترونیکی، لیزرها، سنسورها و محدوده‌ی وسیعی از کاربردها مناسب ساخته است [۱]. دو فاز پایدار Cu<sub>2</sub>O و CuO براساس میزان اکسیژن برای اکسید مس وجود دارد که به ترتیب دارای ساختار مونوکلینیک و مکعبی هستند، که هر دو نیم‌رسانای تک-قطبی نوع p [۲، ۳] با گاف نواری مستقیم به ترتیب ۲eV و ۱/۷۴eV-۱/۲ می‌باشند. هم‌چنین، مس به آسانی می‌تواند به Cu<sub>2</sub>O یا CuO اکسید شود و بسته به محیط‌های مختلف اکسایش، ساختار و مورفولوژی‌های متفاوتی به دست می‌آید [۴]. از اینرو امکان استفاده از اتصال n-ZnO/p-CuO در کاربردهای حساس به نور از جمله آشکارساز UV، سلول‌های خورشیدی، فعالیت‌های کاتالیزوری در از بین بردن آلاینده‌های آلی و غیره را فراهم می‌کند.

وئو و همکاران [۵] در سال ۲۰۱۳ به بررسی ویژگی‌های الکترونیکی و تأثیر لایه مسدودکننده فوتورزیست بر میزان جریان نشتی در اتصال نامتجانس هم‌محور ZnO/CuO ساندویچ شده بین دو الکتروود Ag و ITO (ITO/ZnO) NRs/CuO/Ag پرداختند. آن‌ها فیلم CuO را با استفاده از روش نهشت الکتروشیمیایی بر روی نانومیله‌های ZnO که تا نیمه توسط لایه مقاوم نوری احاطه شده بودند نهشت دادند و ساختار ZnO/CuO را با کیفیت بلوری خوبی سنتز کردند. چن و همکاران [۶] در سال ۲۰۱۴ سلول برپایه نانو ساختار نامتجانس ZnO/Cu<sub>2</sub>O سه بعدی را طراحی و ساختند. آن‌ها چگالی جریان بالا و افزایش

بازده را در ساختاری با نانومیله‌های سنتز شده با ماسک مربعی نسبت به ساختار بدون ماسک و با ماسک خطی مشاهده کردند. پال و همکاران [۷] در سال ۲۰۱۵ به بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی و ویژگی الکترونیکی اتصال نامتجانس ZnO/CuO پرداختند. آن‌ها یک روند افزایش قابل قبول در فعالیت فوتوکاتالیستی بهتر بر پایه‌ی اتصال p-n و رفتار یکسوسازی دیودگونه مشاهده کردند. کیانگ و همکاران [۸] پیوند Cu/ZnO را به وسیله برآرایی باریکه مولکولی (MBE) رشد دادند و نقش دما در دینامیک Cu<sub>2</sub>O بر روی Zn(۰۰۱) را طی اکسایش ساختار Cu(۱۱۱)/Zn(۰۰۱) با استفاده از پلاسمای اکسیژن به‌عنوان اکساینده مورد بررسی قرار دادند. افزایش دما به بالاتر از ۳۰۰°C جهت‌گیری تک‌بلور (۱۱۱) Cu<sub>2</sub>O به فازهای مجزا میکرونی با جهت‌گیری چندگانه تغییر یافت و اثرهای اکسایش توسط پلاسمای اکسیژن در تغییر ریخت و افزایش هسته‌زایی جانبی و مهاجرت اکسیدهای مس بررسی شد [۸].

تاکنون تأثیر دمای بازپخت بر ویژگیهای پیوند نانومیله‌های ZnO-CuO و پایداری حرارتی آنها کمتر بررسی شده است. در کار حاضر به تجزیه و تحلیل اثر نانوفیلم (نانوورقه) Cu نهشته شده با روش کندوپاش مگنترونی بر نانومیله‌های ZnO و اکسایش حرارتی در دماهای مختلف بر ویژگی‌های ریخت‌شناسی، نوری و فوتوکاتالیستی ساختار نامتجانس دو مؤلفه‌ای n-ZnO/p-CuO پرداخته می‌شود.

## مواد و روشها

### رشد آرایه نانومیله‌های ZnO

نانومیله‌های اکسید روی با استفاده از روش شیمیایی تر در دمای پایین بر لایه جوانه‌زنی اکسیدروی که با کندوپاش مگنترونی RF برزیرلایه‌های سیلیکن، کوارتز و FTO نهشت داده‌شد، رشد داده می‌شوند. زیرلایه‌ها در ۱۰۰ml محلول هم‌مولار ۰/۰۲۵mM از نیترات روی شش آب (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) و هگزامتیل‌ترآمین (HMTA)

بازپخت، کوره به آرامی سرد شده و به دمای محیط می‌رسد. در نتیجه این عمل، اکسایش حرارتی، نانومیله‌های ZnO / فیلم نازک CuO (ZnO NRs/CuO TF) حاصل می‌شود.

#### مشخصه‌یابی

مرفولوژی سطحی و آنالیز عنصری با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان به‌همراه طیف‌سنج تفکیک انرژی پرتو X (FE-SEM/EDX, JSM-6330F) در دانشگاه کردستان مطالعه شد. چگالی عددی نانومیله‌ها بر واحد سطح و قطر متوسط آنها با شمارش و سنجش با مقیاس تصاویر دید از بالای FE-SEM بدست می‌آیند. ارتفاع نانومیله‌ها از راه سنجش با مقیاس تصاویر سطح مقطعی FE-SEM اندازه‌گیری می‌شوند. بلورینگی نانو میله‌ها با پراش سنج پرتو X (XRD, D8ADVANCE) با تابش  $\text{CuK}\alpha (\lambda=0.15418 \text{ nm})$  بررسی شد. ویژگیهای اپتیکی نانومیله‌ها با اندازه‌گیری طیف جذب با طیف‌سنج UV-Vis-near IR (Avantes-Spec2048) اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری جریان-ولتاژ که با سیستم Keithley2450 انجام می‌شود یکی از اندازه‌گیری‌های مهم در دستگاه‌ها و قطعات نیم‌رسانا در حالت تاریک و تحت تابش است. فعالیت فوتوکاتالیستی نانوساختارهای نامتجانس توسط رنگدانه‌های رودامین بی بعنوان مولکول‌های شناساگر تحت نور UV و مرئی لامپ جیوه ۲۵۰ W مورد بررسی قرار گرفت.

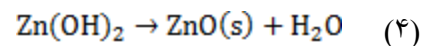
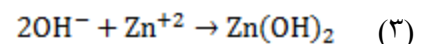
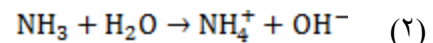
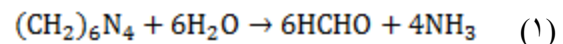
#### نتایج و بحث

##### ریخت شناسی و تحلیل عنصری کیفی

تصاویر FE-SEM دید از بالا و سطح مقطعی مربوط به ZnO NRs به ترتیب در شکل ۱-الف و ۱-ب نشان

بصورت افقی و رو به پایین گذاشته می‌شوند. برای ایجاد تثبیت دمایی و رشد نانومیله‌ها، محلول درون آن با دمای  $80^\circ\text{C}$  به مدت ۴ h قرار می‌گیرد. در نهایت نمونه از آن بیرون آورده شده و با آب دیونیزه برای ۳ min در آلتراسونیک شسته می‌شود و در انتها در دمای  $80^\circ\text{C}$  در آن به مدت ۲۰ min خشک می‌شود.

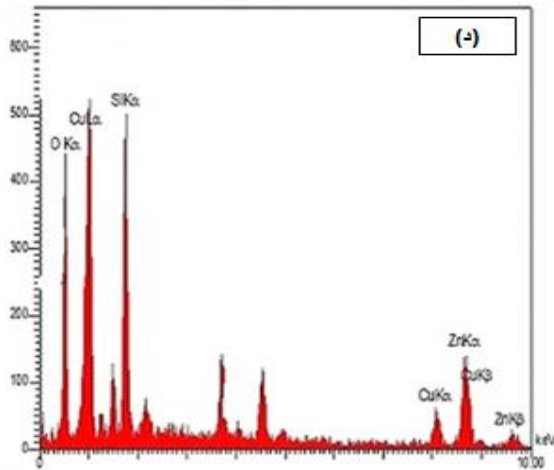
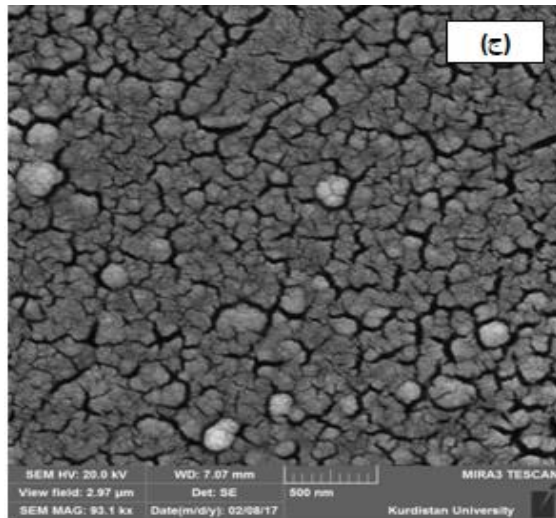
رشد نانومیله‌های ZnO از طریق واکنش‌های شیمیایی به شرح زیر صورت می‌گیرد. در ابتدا HMTA با آب واکنش می‌دهد و آمونیا تولید می‌کند. طی واکنش آمونیا با آب یون‌های هیدروکسید و آمونیوم تولید می‌شوند. میزان تولید یون هیدروکسید بسیار مهم است زیرا موجب مصرف  $\text{Zn}^{+2}$  شده و مانع رشد نانومیله‌ها می‌شوند. در نهایت یون‌های هیدروکسید با یون‌های روی موجود در محلول که توسط نمک نیترات روی فراهم شده‌اند واکنش و ZnO به آرامی روی زیرلایه رسوب می‌کند و نانو میله‌های ZnO را ایجاد می‌کنند [۹-۱۱].



اکسایش حرارتی نانوصفحه مس نهشته شده به روش

#### کندوپاش مگنترونی

نانوصفحه مس به ضخامت ۵۰ nm بر نانومیله‌های اکسید روی با کندوپاش مگنترونی DC در محیط گاز آرگون با فشار کاری بین  $10^{-2} \text{ torr}$  (۷-۸)، ولتاژ حدود ۳۰۰ V و جریان تخلیه ۰/۳۵ mA انجام می‌شود. ضخامت حاصل با ضخامت-سنج بلور کوارتز کنترل می‌شود. عملیات بازپخت در دمای  $200^\circ\text{C}$ - $600^\circ\text{C}$  به مدت ۳ h در اتمسفر محیطی انجام شد. پس از اتمام زمان

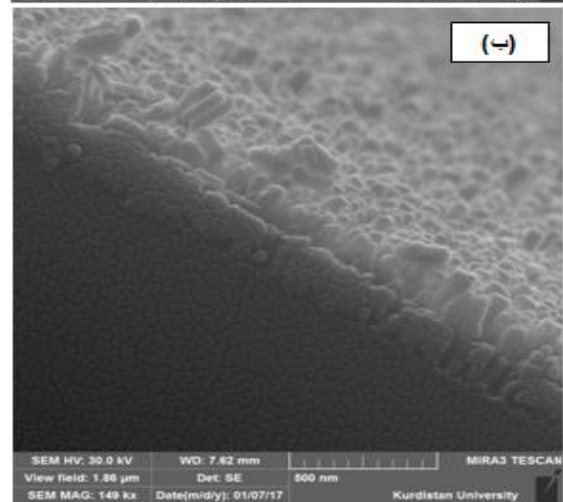
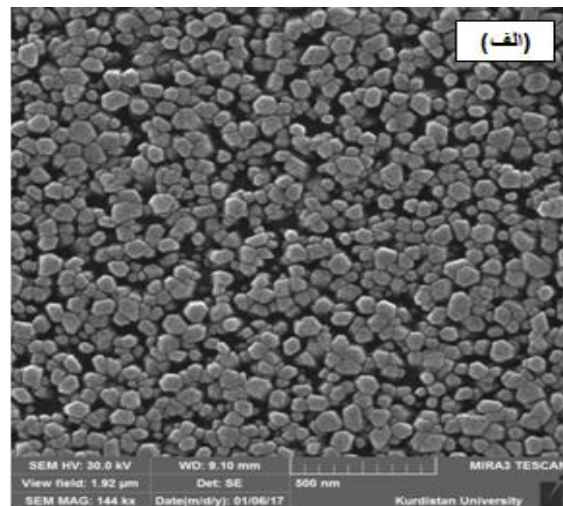


شکل ۱. تصاویر میکروسکوپی الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM) (الف) تصویر دید از بالای نانومیمله‌های ZnO، (ب) تصویر سطح-مقطعی نانومیمله‌های ZnO، (ج) تصویر دید از بالای نانومیمله‌های ZnO با پوشش CuO، (د) طیف EDX نانومیمله‌های ZnO با پوشش CuO.

### مطالعه ساختاری

شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس نانومیمله‌های ZnO بدو-رشد و ساختار ZnO NRs/Cu بازپخت‌شده در دماهای ۲۰۰ °C، ۴۰۰ °C و ۶۰۰ °C را نشان می‌دهد. قله‌های پراش از صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۱۰۲) و (۱۱۰) در طرح پراش ZnO که به ترتیب در زوایای  $2\theta$  برابر با  $32/89.0^\circ$ ،  $34/36.9^\circ$ ،  $35/28.0^\circ$ ،  $42/50.4^\circ$  و  $47/96.2^\circ$  و  $56/61.1^\circ$  قرار دارند که

داده شده است. ZnO NRs به صورت هم‌راستا، متراکم و عمود بر زیرلایه رشد کرده‌اند و ساختار هگزاگونال آن‌ها به خوبی نشان داده شده است. تراکم، قطر متوسط و ارتفاع نانومیمله‌ها به ترتیب  $(\mu\text{m}^{-2})$  ۲۹۰،  $59 \pm 28 \text{ nm}$  و  $160 \text{ nm}$  اندازه‌گیری شدند. تصویر دید از بالا مربوط به ساختار ZnO NRs/Cu (۵۰ nm) که در دمای ۴۰۰ °C در اتمسفر محیط بازپخت شده است، در شکل ۱-ج آمده است. مشاهده می‌شود پوشش CuO سطح نانومیمله‌های ZnO را پوشانده است. شکل ۱-الف طیف EDX ساختار ZnO NR/Cu (۵۰ nm) را نشان می‌دهد که حضور عناصر Zn، Cu و O را بر زیرلایه سیلیکون تأیید می‌کند.



نشان دهنده‌ی فاز هگزاگونال ورتزایت اکسید روی می‌باشند (JCPDS80-0075). با افزایش دمای بازپخت شدت بازتاب از صفحات (۰۰۲) افزایش می‌یابد که بیان از افزایش کیفیت بلوری نانومیله‌ها دارد که دارای جهت‌گیری  $c$  می‌باشند.

در نتیجه‌ی نهشت لایه Cu به روش کندوپاش روی نانومیله‌های ZnO و بازپخت آن‌ها در محیط در سه دمای مختلف  $200^{\circ}\text{C}$ ،  $400^{\circ}\text{C}$  و  $600^{\circ}\text{C}$ ، پیک‌های پراش از صفحات (۰۰۲) یا (۱۱۱) و (۱۱۱) که برای نمونه بازپخت‌شده در دمای  $200^{\circ}\text{C}$  به ترتیب در زوایای  $2\theta$  برابر با  $35/165^{\circ}$ ،  $38/64^{\circ}$  و برای نمونه بازپخت‌شده در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  به ترتیب در  $35/076^{\circ}$ ،  $38/633^{\circ}$  و برای نمونه بازپخت‌شده در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  به ترتیب در  $35/296^{\circ}$ ،  $38/494^{\circ}$  مشاهده شدند (JCPDS89-5899) و تنها در دمای بازپخت  $400^{\circ}\text{C}$  در زاویه‌ی  $32/629^{\circ}$  از صفحه (۱۱۰) CuO طرح پراش مشاهده می‌شود و این پیک در دو نمونه‌ی دیگر دیده نمی‌شود. طرح پراش بیانگر تشکیل فاز مونوکلینیک CuO است و هیچ پیکی مربوط به پراش از  $\text{Cu}$  و  $\text{Cu}_2\text{O}$  مشاهده نشد. جابه‌جایی در موقعیت پیک‌های ZnO در ساختار ZnO/CuO به سمت زوایای کوچک‌تر مشاهده شده است که ممکن است به علت فشار ایجاد شده توسط عدم تطابق شبکه‌ی اتم‌ها باشد [۵].

جدول ۱. ثابت‌های شبکه اکسید روی در نانومیله‌های ZnO و ساختارهای نامتجانس (۵۰nm) ZnO NR/Cu بازپخت شده در سه دمای مختلف  $200^{\circ}\text{C}$ ،  $400^{\circ}\text{C}$  و  $600^{\circ}\text{C}$

فاز	$a (\text{\AA})$	$c (\text{\AA})$	$c/a$
ZnO NRs pure	۳/۲۴۷۹	۵/۲۱۸۵	۱/۶۱
ZnO NR/CuO-200 <sup>0</sup> C	۳/۲۵۳۹	۵/۲۵۸۷	۱/۶۲
ZnO NR/CuO-400 <sup>0</sup> C	۳/۲۶۰۴	۵/۲۴۱۱	۱/۶۱
ZnO NR/CuO-600 <sup>0</sup> C	۳/۲۵۳۰	۵/۲۴۰۸	۱/۶۱

ثابت‌های شبکه نانومیله‌های ZnO در فاز خالص و در نانوساختار نامتجانس ZnO NRs/CuO در جدول ۱ آمده است. نسبت ثابت‌های شبکه ZnO با نسبت ثابت‌های شبکه‌ی فاز هگزاگونال فشرده که برابر است با  $c/a = \sqrt{(a/c)} = 1/62$  در توافق است [۱۴]. با تشکیل CuO روی ZnO ثابت‌های شبکه ZnO افزایش می‌یابد که ممکن است به دلیل غیر هم‌جنس بودن شبکه بین لایه‌های مجاور و اعوجاج شبکه باشد. زیرا ورود اتم Cu به داخل ساختار ZnO منجر به انبساط شبکه‌ای و در نتیجه جابجایی قله‌های پراش پرتو ایکس می‌شود زیرا شعاع اتمی Cu ( $1/73 \text{\AA}$ ) بزرگ‌تر از شعاع اتمی Zn ( $1/67 \text{\AA}$ ) است [۱۵].

جدول ۱. ثابت‌های شبکه اکسید روی در نانومیله‌های ZnO و ساختارهای نامتجانس (۵۰nm) ZnO NR/Cu بازپخت شده در سه دمای مختلف  $200^{\circ}\text{C}$ ،  $400^{\circ}\text{C}$  و  $600^{\circ}\text{C}$

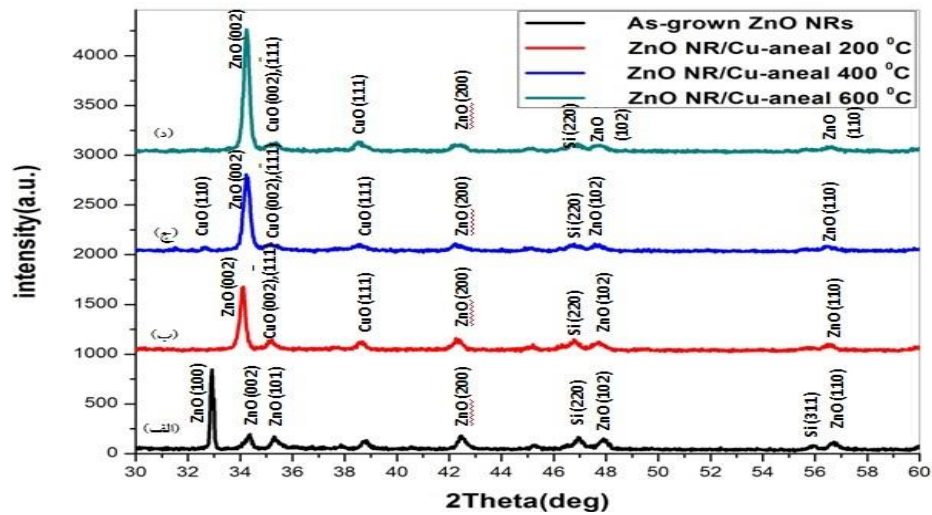
جدول ۱. ثابت‌های شبکه اکسید روی در نانومیله‌های ZnO و ساختارهای نامتجانس (۵۰nm) ZnO NR/Cu بازپخت شده در سه دمای مختلف  $200^{\circ}\text{C}$ ،  $400^{\circ}\text{C}$  و  $600^{\circ}\text{C}$

### جذب اپتیکی

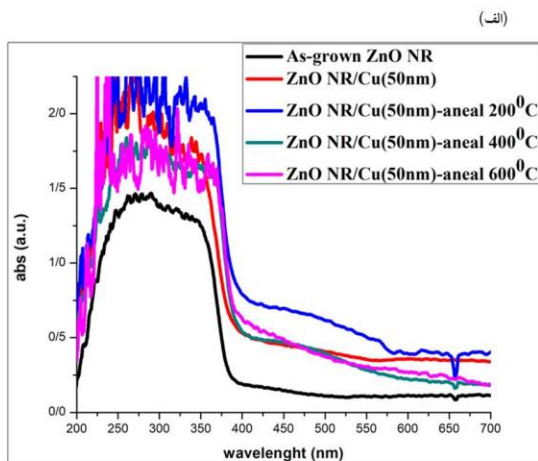
در شکل ۳- الف اثر بازپخت در اتمسفر محیط بر طیف جذب UV-Vis-near IR مربوط به ZnO NRs و ساختار (۵۰nm) ZnO NR/Cu مشاهده می‌شود. نانومیله‌های ZnO بیشترین جذب را در ناحیه‌ی با طول- موج کمتر از ۴۰۰nm دارند که شانه‌ی جذب در ۳۹۰nm قرار دارد و با افزودن ۵۰nm فیلم Cu بر ZnO NRs جذب در ناحیه مرئی افزایش یافته و شانه‌ی جذب ZnO به سمت طول‌موج‌های بزرگ‌تر جابجا می‌شود.

فاز اکسید مس به دلیل اکسایش گرمایی و مهاجرت یونی اکسیژن به فصل مشترک و در عمق Cu تشکیل می‌شود [۱۲]. طی فرایند اکسایش حرارتی فیلم نازک مس، ابتدا سطح مس توسط اکسیژن اکسید شده و به یک لایه  $\text{Cu}_2\text{O}$  تبدیل شده و سپس با اکسایش بیشتر تبدیل به CuO می‌شود [۱۳]:

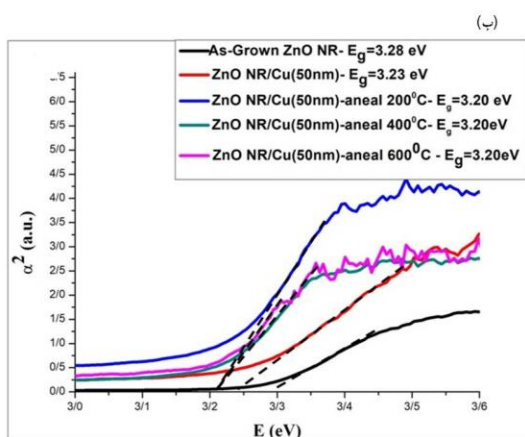




شکل ۲. طرح پراش پرتو ایکس نانومیله‌های ZnO و ساختار ZnO NR/Cu (۵۰nm) بازپخت‌شده در دمای ۲۰۰ °C، ۴۰۰ °C و ۶۰۰ °C.



(الف)



(ب)

شکل ۳. (الف) طیف جذب و (ب) نمودار  $\alpha^2 - E$  برای نانو

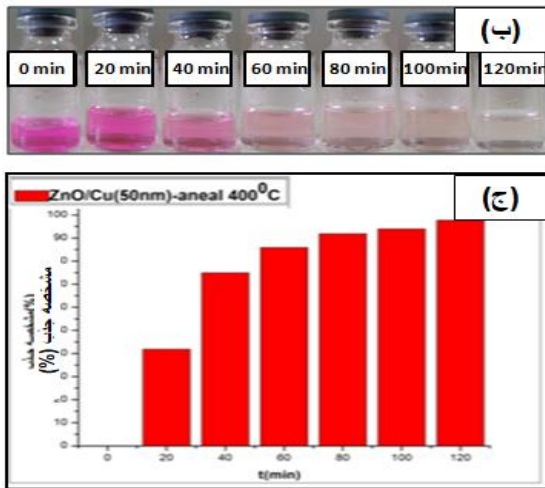
میله‌های ZnO و ساختار ZnO NR/Cu (۵۰nm) بدون و با

بازپخت در سه دمای ۲۰۰ °C، ۴۰۰ °C و ۶۰۰ °C.

با بازپخت ساختار ZnO/Cu در دمای ۲۰۰ °C افزایش جذب در ناحیه مرئی مشاهده شد و با افزایش دمای بازپخت تا ۴۰۰ °C و ۶۰۰ °C جذب نسبت به ساختار بازپخت‌شده در دمای ۲۰۰ °C کاهش می‌یابد و شانه‌ی جذبی در ناحیه ۴۰۰-۶۰۰ nm ناشی از فاز CuO مشاهده می‌شود. با توجه به اینکه در طرح پراش XRD هیچ‌گونه اثری از تشکیل فاز Cu خالص وجود ندارد امکان افزایش جذب در نتیجه تشدید پلاسمون سطحی وجود ندارد [۱۶].

شکل ۳-ب نمودار  $\alpha^2$  برحسب انرژی فوتون را جهت تخمین مقدار گاف‌نواری نشان می‌دهد. انرژی گاف‌نواری مربوط به ZnO NRs و ساختار نامتجانس (۵۰nm) ZnO NR/Cu بدون بازپخت به ترتیب در حدود ۳/۲۸ eV و ۳/۲۳ eV می‌باشند و با بازپخت در دماهای ۲۰۰-۶۰۰ °C به ۳/۲۰ eV کاهش می‌یابد. در اثر حضور لایه مس بر روی ZnO NRs مقدار انرژی گاف‌نواری  $(E_g)$  نسبت به گاف‌نواری ZnO NRs خالص برای نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت‌شده در دماهای ۲۰۰-۶۰۰ °C به ترتیب ۵۰ meV و ۸۰ meV کاهش می‌یابد.





شکل ۴. (الف) تکامل زمانی طیف جذب UV-Vis مربوط به ساختار ZnO/Cu (۵۰nm) بازپخت شده در دمای ۴۰۰°C؛ (ب) تصاویر تغییر رنگ محلول بعد از گذشت زمان‌های مختلف تحت تابش بودن. (ج) مشخصه جذب برحسب زمان.

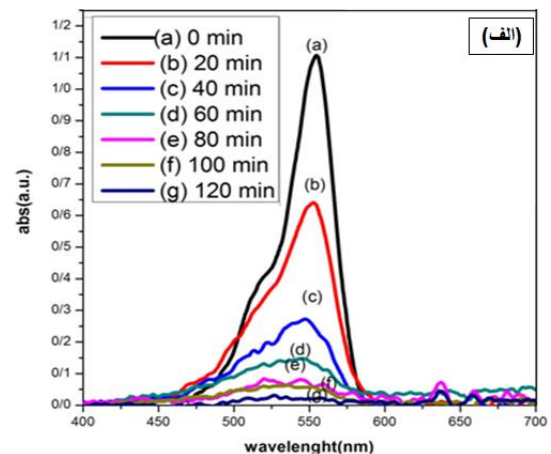
برای تجزیه و تحلیل رفتار تخریب نوری، کاهش در غلظت رنگ ( $C/C_0$ ) به عنوان تابعی برحسب زمان برای ساختار ZnO/CuO TF بررسی می‌شود.  $C_0$  و  $C$  به ترتیب غلظت رنگ اولیه پس از هم‌زدن در تاریکی ( $t=0$ ) و غلظت نهایی در زمان  $t$  می‌باشد. محتوای غلظت رنگ متناسب با شدت پیک‌های شناسایی شده در شکل ۴-۲ الف می‌باشد. بنابراین نسبت  $C_0/C$  مشابه نسبت جذب در زمان  $t_0$  و  $t$  است [۷]. درصد تخریب برای نانوساختار ZnO/Cu (۵۰nm) برحسب زمان رسم شد (شکل ۴-۳ ج) و مشاهده شد که بعد گذشت زمان ۱۲۰min مشخصه جذب (درصد تخریب) محلول RhB ۹۷ درصد کاهش یافت و رنگ محلول به بی‌رنگی می‌گراید. در شکل ۵ نمودار تغییرات غلظت بعد از گذر زمان به غلظت اولیه ( $C/C_0$ ) و لگاریتم طبیعی آن ( $\ln \frac{C_0}{C}$ ) برحسب زمان برای ساختار نامتجانس ZnO NRs/CuO TF در مقایسه با RhB و ZnO NRs آورده شده است. نهشت فیلم نازک CuO بر ZnO NR موجب بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی و در نتیجه افزایش آهنگ تخریب در مقایسه با نانومیله‌های ZnO شده است. در جدول ۲

کاهش انرژی گاف نواری در ساختار ZnO NRs/Cu ناشی از تغییر ثابت‌های شبکه فاز ZnO و برهم‌کنش‌های بس‌ذره‌ای [۱۷] است. ذرات کندوپاش شده Cu با میانگین انرژی در حدود ۱۰eV به سمت زیرلایه رهسپار می‌شوند، [۱۸]. چنین انرژی به همراه مهاجرت الکتریکی ناشی از عملیات حرارتی [۱۹] سبب نفوذ بیشتر اتم‌های Cu به داخل ساختار ZnO می‌شوند

در اثر اکسایش حرارتی ZnO/Cu جابه‌جایی قرمز در لبه جذب مشاهده می‌شود. همچنین رحمتی و همکاران [۲۰] در ساختارهای نامتجانس ZnO/CuO کاهش در گاف نواری را گزارش کرده‌اند. این کاهش گاف موجب افزایش جذب نور مرئی و بهره‌برداری بیشتر از طیف خورشید می‌شود.

#### فعالیت فوتوکاتالیستی

شکل ۴ نشان دهنده تخریب رنگ آلی رودامین بی (RhB) با غلظت  $10^{-5}M$  در حضور نانوساختار (۵۰nm) ZnO/Cu بازپخت شده در دمای ۴۰۰°C تحت تابش UV-Vis (لامپ جیوه با توان ۲۵۰W) را نشان می‌دهد. سیر تکاملی طیف جذب UV-Vis از محلول RhB در زمان‌های مختلف تحت تابش در شکل ۴-۲ الف نشان داده شده است. کاهش تدریجی شدت جذب در بزرگترین قله که در حدود ۵۵۵nm قرار دارد مشاهده می‌شود.

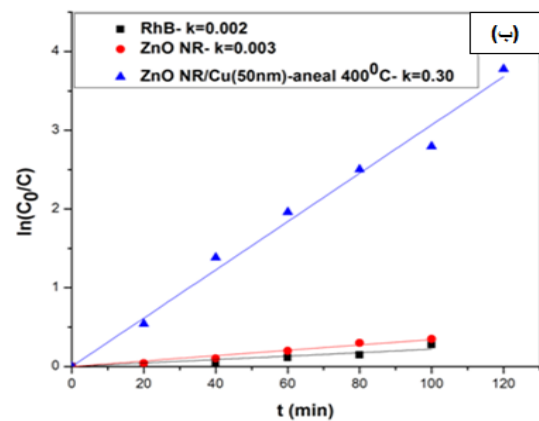
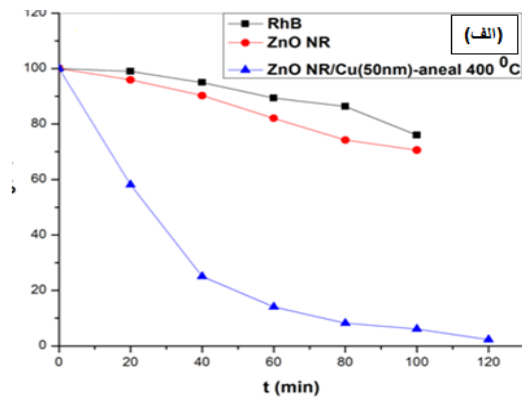


### مشخصه جریان-ولتاژ

اتصال دو ساختار نیم‌رسانا نانومیله‌های ZnO و فیلم نازک CuO در دو حالت تحت تابش و تاریک در بازه‌ی ولتاژ -۳۷ تا +۳۷V رفتار غیرخطی و دیپودگونه به نمایش می‌گذارد (شکل ۶) که ولتاژ آستانه در حالت تاریک و روشن به ترتیب ۰/۵V و ۰/۳V است. این رفتار تشکیل پیوند یکسوساز n-ZnO/P-CuO را تأیید می‌کند. در یک ولتاژ ثابت در بایاس مستقیم و معکوس جریان در حالت تحت تابش نسبت به حالت تاریک افزایش یافته است اما افزایش جریان تحت تابش بسیار قابل توجه است. جذب فوتون‌های با انرژی بزرگ‌تر از انرژی گاف نواری ماده نیم‌رسانا منجر به تولید زوج الکترون-حفره می‌شود. حامل‌های تولیدشده نوری به‌طور عمده در CuO به‌علت گاف نواری کوچک‌تر سرچشمه می‌گیرند.

افزایش جریان در بایاس معکوس (جریان‌نشستی) به دلیل افزایش جمعیت حامل‌ها در حالت تحت تابش، نرخ بازترکیب، نقایص فصل‌مشترکی و افزایش آهنگ تونل‌زنی از سد پتانسیل خودساخته در فصل مشترک ZnO-CuO است [۱۶ و ۲۲]. نسبت جریان نوری به جریان تاریک مربوط به پیوند فیلم نازک ZnO-CuO [۱۶] و پیوند نانومیله‌های ZnO-CuO به ترتیب مقدار ۱/۱ و ۳/۱۳ می‌باشند که نشان می‌دهد تغییر هندسه ZnO افزایش قابل توجهی در جریان نوری دارد.

فعالیت فوتوکاتالیستی کار حاضر شامل آهنگ تخریب و در صد تخریب با کارهای دیگران مقایسه شده است.



شکل ۵. (الف) نمودار کاهش نسبی غلظت رنگ بعد از گذشت زمان‌های مختلف تحت تابش (نمودار  $C/C_0$  بر حسب زمان) و (ب)

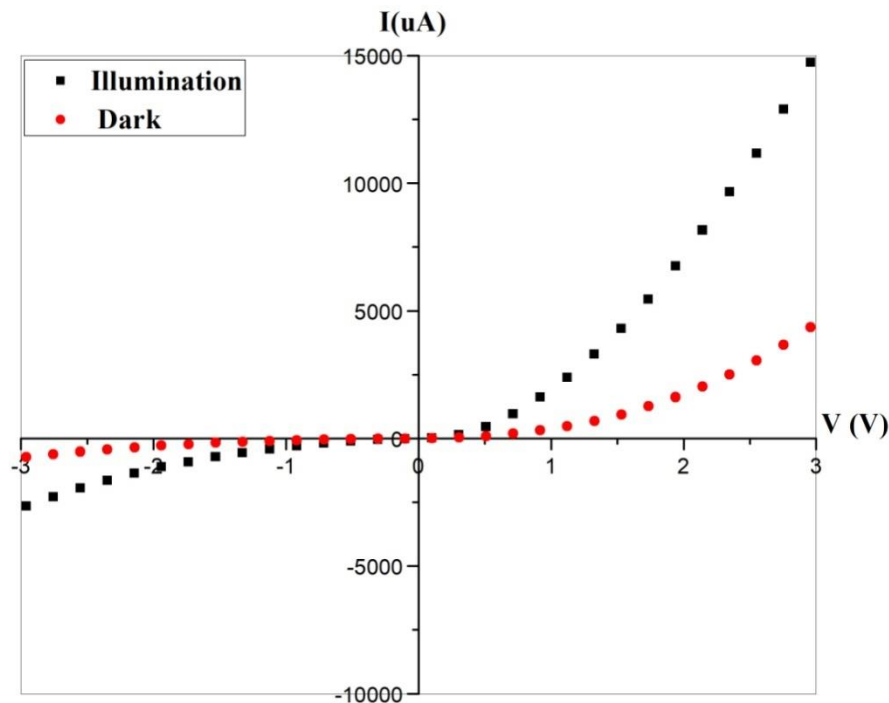
نمودار  $\ln \frac{C_0}{C}$  بر حسب زمان.

جدول ۲. مقایسه آهنگ تخریب و درصد تخریب در کار حاضر با

کارهای پیشین

منبع	آلودگی	آهنگ تخریب ( $\text{min}^{-1}$ )	درصد تخریب (%)
پال و همکاران [۷]	رودامین B	۰,۰۰۷۵۵	۹۷ (۴۰۰ min)
دئو و همکاران [۲۱]	متیل اورانژ	-	۹۰ (۱۲۰ min)
کار حاضر	رودامین B	۰,۳	۹۷ (۱۲۰ min)





شکل ۶. مشخصه جریان - ولتاژ نانو ساختار ZnO NR/CuO TF.

*White Light Emitting Diodes (LEDs)*, Linköping University, Department of Science and Technology, (2011).

2. Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang, *CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications*, Prog. Mater. Sci, 60 (2014) 208–337.

3. B. B. Dhale, S. H. Mujawar, S. L. Bhattar, P. S. Patil, *Chemical properties of n-ZnO/p-CuO heterojunctions for photovoltaic applications*, Der Chemica Sinica, 5 (2014) 59-64.

4. A. Zainelabdin, S. Zaman, G. Amin, O. Nur, M. Willander, *Optical and current transport properties of CuO/ZnO nanocoral p-n heterostructure hydrothermally synthesized at low temperature*, Appl Phys A, 108 (2012) 921-928.

5. J. K. Wu, W. J. Chen, Y. H. Chang, Y. F. Chen, D. R. Hang, C. T. Liang, J. Y. Lu, *Fabrication and photoresponse of ZnO*

### نتیجه‌گیری

ساختار نامتجانس دو مؤلفه‌ای از آرایه نانومیله‌های اکسید روی (ZnO) و فیلم نازک اکسید مس (CuO) به ترتیب به وسیله‌ی روش شیمیایی‌تر در دمای پایین و اکسایش حرارتی فیلم نازک Cu نهشته شده با کندوپاش مگنترونی، رشد داده شدند. اکسایش حرارتی فیلم نازک Cu بر ZnO NRs در بازه دمایی ۲۰۰-۶۰۰°C در اتمسفر محیط باعث تشکیل ساختار نامتجانس ZnO NRs/CuO می‌شود. جذب نوری پیوند ZnO NRs/CuO TF نسبت به ZnO NRs لخت در ناحیه مرئی افزایش می‌یابد. فعالیت فوتوکاتالستی و آهنگ تخریب RhB توسط ZnO NRs/CuO TF نسبت به ZnO NRs لخت افزایش قابل توجهی می‌یابد. ساختار نامتجانس ZnO NRs/CuO TF دارای رفتار یکسوسازی جریان - ولتاژ است.

منابع

1. N. H. Alvi, *Luminescence Properties of ZnO Nanostructures and Their Implementation as*

14. R. Ghosh, D. Basak, S. Fujihara, *Effect of Substrate-induced Strain on the Structural, Electrical, and Optical Properties of Polycrystalline ZnO Thin Films*, J. Appl. Phys., 96 (2004)2689-2692.
15. J. C. Slater, *Atomic Shielding Constants*, Phys. Rev., 36, (1930) 57- 60.
16. A. Rahmati, S. Zakeri-Afshar, *Heteroepitaxial ZnO/CuO thin film and nanorods array: photoconductivity and field emission effect*, J. Mater. Sci: Mater. Electron, 28 (2017)13032-13040.
17. R. A. Abram, G. J. Rees, B. L. H. Wilson, *Heavily Doped Semiconductors and Devices*, Adv. Phys., 27 (1978)799-892.
18. A. Rahmati, *Reactive magnetron sputter deposition of (Ti, Cu) N nano-crystalline thin films: modeling of particle and energy flux towards the substrate*, Phys. Scr., 86 (2012)1-10.
19. M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, 2nd Edn, Academic Press., New York, (2002).
20. A. Rahmati, F. Rahimi-Bayaz, A. Lotfiani, M. Kohestani, *Hetero Cu<sub>x</sub>O/ZnO Micro/Nanostructure: Carbothermal Reduction-Vapour Phase Transport*, Lith. J. Phys, 57(2017)195-205.
21. M. Deo, D. Shinde, A. Yengantiwar, J. Jog, B. Hannover, X. Sauvage, M. More and S. Ogale, *Cu<sub>2</sub>O/ZnO hetero-nanobrush: hierarchical assembly, field emission and photocatalytic properties*, J. Mater. Chem., 22 (2012) 17055- 17062.
22. M. S. Sze, M. K. Lee, *Semiconductor devices: physics and technology*, 3<sup>rd</sup> edition, 2012.
- nanowires/CuO coaxial heterojunction*, Nanoscale. Res. Lett, 8 (2013) 387-391.
6. X. Chen, P. Lin, X. Yan, Z. Bai, H. Yuan, Y. Shen, Y. Liu, G. Zhang, Z. Zhang, Y. Zhang, *Three-Dimensional Ordered ZnO/Cu<sub>2</sub>O Nanoheterojunctions for Efficient Metal–Oxide Solar Cells*, ACS. Appl. Mater. Interfaces, 7(2015)3216-3223.
7. S. Pal, S. Maiti, U. N. Maiti, K. K. Chattopadhyay, *Low temperature solution processed ZnO/CuO heterojunction photocatalyst for visible light induced photo-degradation of organic pollutant*, CrystEngComm, 17 (2015) 1464-1476.
8. L. Jun-Qiang, M. Zeng-Xia, Y. Da-Qian, H. Yao-Nan, L. Yao-Ping, A. Yu. Kuznetsov, D. Xiao-Long, *Temperature dependence of Cu<sub>2</sub>O orientations in oxidation of Cu (111)/ZnO (0001) by oxygen plasma*, Chin. Phys. B, 21 (2012) 1-9.
9. S. Zaman, *Synthesis of ZnO, CuO and their Composite Nanostructures for Optoelectronics, sensing and Catalytic Applications*, Linköping University, Department of Science and Technology, (2012).
10. A. Rahmati, M. Yousefi, *Well Oriented ZnO Nanorods Array: Negative Resistance and Optical Switching*, Z. Anorg. Allg. Chem, 643 (2017) 870-876.
11. A. Wadeasa, *Heterojunctions between zinc oxide nanostructures and organic semiconductor*, Linköping Studies in Science and Technology, (2011).
12. K. T. Liao, P. Shimpi, P. X. Gao, *Thermal Oxidation of Cu Nanofilm on three-dimensional ZnO Nanorod arrays*, J. Mater. Chem, 21 (2011)9564-9569.
13. S. B. Wang, Ch. H. Hsiao, Sh. J. Chang, Se, Z. Y. Jiao, Sh. J. Young, Sh. Ch. Hung, B. R. Huang, *ZnO Branched Nanowires and the p-CuO/n-ZnO Heterojunction Nanostructured Photodetector*, IEEE. Trans. Nanotechnol, 12(2013)263-269.