



ویژگی‌های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی نانوکامپوزیت‌های ZnO/CuO

مونا مهربانی، مرتضی ایزدی فرد^{*}، محمد ابراهیم قاضی

دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

(دریافت مقاله: ۹۹/۷/۵، نسخه نهایی: ۹۹/۸/۲۸)

چکیده: در این کار، نانوکامپوزیت‌های ZnO/CuO به روش‌های نهشت بخار شیمیایی (CVD)، نهشت بخار فیزیکی (PVD) و کندوپاش بسامد رادیویی بر زیرلایه‌های سیلیکونی (Si) سنتز شده و سپس ویژگی‌های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی آن‌ها بررسی گردید. بررسی طرح‌های پراش پرتوی X نمونه‌ها تشکیل فاز مخلوط شش‌گوشی اکسیدروی (ZnO) و فاز تک میلی اکسیدمس (CuO) و در نتیجه کامپوزیت ZnO/CuO تهیه شده به همه روش‌ها را تأیید کرد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM) نشان داد که ریختار کامپوزیت تهیه شده به روش CVD متفاوت از دو روش PVD و کندوپاش بوده و شامل نانو رشته هایی با قطر متوسط ۴۰۰ nm است. بررسی‌های اپتیکی کامپوزیت‌ها نشان داد که گاف نواری آن‌ها در گستره ۲/۰۵–۲/۱۸ eV قرار دارد که بزرگ‌تر از گاف نواری اکسید مس (۱/۲ eV) و کوچک‌تر از گاف نواری اکسیدروی (۳/۳ eV) است. همچنین کامپوزیت‌های سنتز شده به روش‌های CVD و PVD به ترتیب دارای کمترین و بیشترین بازتابندگی در گستره نور مرئی و نزدیک قرمز هستند. براساس طیف نورتایی (PL) کامپوزیت تهیه شده به روش PVD در دمای اتاق، این نمونه دارای قله‌های نشری با شدت نسبی قابل توجه در گستره فرابنفش و مرئی است. بررسی‌های الکتریکی نمونه‌ها نیز نشان داد که کامپوزیت ZnO/CuO سنتز شده به روش کندوپاش دارای کمترین مقاومت الکتریکی و کامپوزیت سنتز شده به روش CVD دارای بیشترین مقاومت الکتریکی هستند. بررسی پاسخ نوری کامپوزیت‌ها نیز آشکار شد که نمونه ZnO تهیه شده به روش PVD و نانوکامپوزیت ZnO/CuO تهیه شده به روش کندوپاش دارای بیشترین پاسخ نوری هستند. براساس نتایج این پژوهش، به‌طور کلی ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی و الکتریکی و همچنین ریختار نانوکامپوزیت‌های ZnO/CuO به طور قابل ملاحظه‌ای به روش سنتز آن‌ها بستگی دارد.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت ZnO/CuO؛ کندوپاش؛ نهشت بخار فیزیکی؛ نهشت بخار شیمیایی؛ ویژگی‌های اپتیکی؛ ویژگی‌های الکتریکی؛ ویژگی‌های ساختاری.

مقدمه

چشمی داشته است. در گذشته، ZnO به عنوان رقیق کننده رنگ‌های روغنی و برای بالا بردن کیفیت کاغذها نیز به کار می‌رفته است. بررسی ویژگی‌های اکسیدروی به عنوان ماده‌ای کاربردی از سال ۱۹۳۵ میلادی با شروع رشد مواد نیمرسانا آغاز شده است [۱۰]. پژوهش‌ها در این زمینه از سال ۱۹۹۰ به اوج خود رسید. ZnO یک ترکیب نیمرسانای غیر آلی نوع n با گاف نواری مستقیم حدود ۳/۳۷ eV در دمای اتاق و انرژی بستگی اکسیتونی بالا (۶۰ meV) [۱۱]، پودری سفید رنگ است که در آب و الکل حل نمی‌شود. اکسید روی به روش‌های

در دهه‌های اخیر، ساخت نانو ساختارهای بر پایه اکسیدهای فلزی چون اکسیدروی (ZnO) به عنوان مواد جدید در ساخت و تهیه ابزاری مانند حسگرهای گازی، مولدهای رزونانی، سلول‌های خورشیدی، دیودهای لیزری، دیودهای نورگسیل (LED) و کاتالیزورهای نوری [۹-۱] بسیار مورد توجه بوده است. توتیا که امروزه با نام اکسیدروی در ساخت برخی شامپوها و پودرهای بچه استفاده می‌شود، در قدیم نیز کاربردهای فراوانی از جمله در تهیه فلز برنج و یا سرمه برای تقویت چشم و بیماری‌های

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۶۷۳۳۶۰۱، نمابر: ۰۲۳۳۲۳۹۵۲۷۰، پست الکترونیکی: mizadifard@shahroodut.ac.ir

مرسوم چون نهشت بخار شیمیایی، سل-ژل و تجزیه گرمایی افشانه ای^۱ به سادگی تهیه می‌شود. اکسیدروی بسیار پایدار است به‌طوری که در دمای حدود 1975°C به بخارروی و اکسیژن تبدیل می‌شود. اتم Zn دارای عدد اتمی ۳۰ است و اکسیژن با عدد اتمی ۸ الکترون‌گاتیوی بالاتری نسبت به Zn دارد، که این باعث جذب الکترون‌های ظرفیت Zn به سمت اکسیژن می‌شود. اکسیدروی با توجه به فرایند سنتز ممکن است با ریختارهای مختلفی چون نانو سیم‌ها، نانو میله‌ها، نانو لوله‌ها و نانو صفحه‌ها ظاهر شود. پژوهش‌های انجام شده پیرامون اکسیدروی وجود سه ساختار بلوری متفاوت ورتسایت، بلندروی^۲ و سنگ نمک را برای این ماده نشان داده‌اند که از میان آن‌ها، ساختار ورتسایت، ساختار پایدار اکسیدروی در دما و فشارهای معمولی است [۱۰، ۹]. این شبکه از دو زیرشبکه از یون‌های Zn^{2+} و O^{2-} تشکیل شده که یون‌های Zn با یون‌های O و برعکس در بر گرفته می‌شوند. ZnO در ابعاد نانو یک نیم‌رسانای شفاف با درخشندگی بالاست. ZnO دارای رسانندگی نوع n بوده و بدلیل سازگاری با محیط زیست یک کاتالیزور نوری نیم‌رسانا است که به‌طور گسترده در صنایع مختلف استفاده می‌شود. پژوهش‌های اخیر می‌دهند که پوشاندن سطح نانو ساختارهای اکسیدروی با یک نیم‌رسانای مناسب دیگر می‌تواند منجر به تولید کامپوزیتی با ویژگی‌های بهبود یافته نسبت به اکسیدروی شود [۱۲، ۳]. از میان نیم‌رساناهای مختلف، اکسیدمس (CuO) با داشتن ویژگی‌های کاربردی قابل توجه انتخاب مناسب برای این منظور است [۱۴، ۱۳، ۹]. CuO که اغلب به صورت پودری قرمز رنگ یافت می‌شود یک نیم‌رسانای مستقیم نوع p بوده که در شرایط معمولی دارای ساختار بلوری تک میلی است و در گروه اکسیدهای فلزی واسط قرار دارد. به‌دلیل ویژگی‌های جالب توجه CuO از جمله گاف نواری باریک (حدود 1.2 eV) در دمای اتاق، ضریب جذب نوری بالا، رسانش الکتریکی و گرمایی بالا، پایداری بالا و فعالیت ضد میکروبی، این ترکیب یک گزینه بسیار مناسب برای استفاده در زمینه‌های مختلف فناوری چون حسگرهای گازی، سلول‌های خورشیدی، وسایل ضبط مغناطیسی، ابزار اپتوالکترونیکی و کاتالیزورهاست [۱۵]. CuO را می‌توان به روش‌های مختلفی چون CuO روش الکتروشیمیایی، سل-ژل، رسوب فیزیکی، تبخیر گرمایی و کندوپاش تهیه کرد [۱۶]. به‌طور کلی، نانوکامپوزیت‌های شامل

اکسیدهای فلزی چون ZnO/CuO به‌دلیل تخریب فوتوکاتالیزوری بالا و عدم آلودگی محیط برای تصفیه آلودگی-های آب اهمیت بسیاری دارند [۱۷]. ترکیب ZnO با نیم‌رسانایی با گاف نواری متفاوت چون CuO تشکیل پیوندگاه نامتجانس p-n و افزایش جدایش الکترون و حفره (کاهش آهنگ بازترکیب) می‌تواند باعث افزایش جذب فوتونی و فعالیت فوتوکاتالیزوری در مقایسه با هریک از ترکیب‌های ZnO و CuO شود [۱۹، ۱۸]. کامپوزیت‌هایی که از ترکیب نیم‌رساناهایی با گاف نواری بزرگ (مانند ZnO) و گاف نواری باریک (مانند CuO) شکل می‌گیرند می‌توانند افزون بر کاهش گاف نواری (نسب به گاف نواری بزرگتر)، باعث افزایش جذب نور خورشید شده و در نتیجه به طور موثرتری در سلول‌های خورشیدی استفاده شوند [۲۰]. بررسی‌های اخیر نشان داده‌اند که کامپوزیت ZnO/CuO در مقایسه با نیم‌رسانای ZnO خواص حسگری گازی بهتری نشان می‌دهد [۲۱]. در این پژوهش، کامپوزیت‌های ZnO/CuO به سه روش متفاوت نهشت فیزیکی بخار (PVD)، نهشت شیمیایی بخار (CVD) و کندوپاش بر زیرلایه‌های سیلیکونی تهیه شدند و ویژگی‌های ساختاری، ریختاری، اپتیکی و الکتریکی آن‌ها با استفاده از روش‌های مشخصه یابی مناسب بررسی گردید.

بخش آزمایشگاهی

سنتز نانو کامپوزیت ZnO/CuO

روش نهشت بخار شیمیایی

نهشت بخار شیمیایی از روش‌هایی است که به طور نسبی پیشرفت‌های بسیاری داشته است. در این روش، یک ماده جامد از واکنش شیمیایی در فاز بخار یا بر سطح یک زیرلایه به وجود می‌آید. در ساده‌ترین حالت این روش، با ورود گاز یا گازهای محفظه دستگاه واکنش‌های شیمیایی روی (یا در نزدیکی) سطوح داغ رخ می‌دهند و در نتیجه یک لایه نازک بر سطح زیرلایه رسوب می‌کند. واکنش دهنده که معمول به آن‌ها گازهای پیش ماده گفته می‌شود در دمای مناسب و داغ شدن محفظه، اغلب از یک گاز خنثی مثل آرگون (Ar) به عنوان رقیق کننده (حامل) استفاده می‌شود. سرانجام می‌توان گفت که CVD یک نام عمومی برای گروهی از فرآیندهاست که باعث ایجاد یک لایه نازک توسط واکنش شیمیایی بر زیرلایه می‌شود [۲۳، ۲۲].

در این کار، پیش از فرایند رشد، نخست زیرلایه‌های مورد استفاده برای از بین بردن چربی و ناخالصی‌های احتمالی از سطح آن‌ها شسته شدند. برای این منظور، نخست زیرلایه‌های

1- Spray heat treatment
2- Zinblend

روش بیان شده شسته داده شدند. سپس نانوساختارهای اکسیدروی به روش PVD با قرار دادن ۰/۵ گرم قرص Zn در قایقک دستگاه زیر خلأ با فشار $10^{-4} \times 1$ Torr و اعمال جریان ۲۴۰ A بر زیرلایه‌های سیلیکونی رشد داده شدند. لایه‌های نهشته شده در یک کوره استوانه‌ای به مدت ۳ ساعت در دمای 500°C در جو گاز اکسیژن با نرخ شارش ۵۰ sccm بازپخت شدند. به این ترتیب انتظار می‌رفت که یک لایه ZnO بر زیرلایه سیلیکونی به ضخامت حدود ۳۰۰ nm تشکیل شده باشد. در ادامه کار، با قرار دادن ۰/۲ گرم مس در قایقک دستگاه تبخیر گرمایی زیر خلأ $10^{-4} \times 1/6$ Torr و اعمال جریان ۱۵۳ A، یک لایه Cu بر لایه‌های ZnO تهیه شده لایه نشانی شد. نمونه‌های ZnO/Cu بدست آمده دوباره در یک کوره استوانه‌ای زیر خلأ به مدت ۱ ساعت در دمای 400°C در جو گازهای آرگون (Ar) با نرخ شارش ۱۳۵ sccm و اکسیژن با نرخ شارش ۲۰ sccm قرار داده شدند تا سرانجام لایه‌های کامپوزیتی ZnO/CuO تشکیل شوند.

روش کندوپاش

لایه نشانی به روش کندوپاش یک روش لایه‌نشانی از بالا به پایین و به‌طور ذاتی یک روش پوشش‌دهی در خلأ است. در عمل ماده مورد نظر برای لایه نشانی (ماده هدف) در مقابل زیرلایه در یک فشار اولیه قرار می‌گیرد. معمول‌ترین شیوه تامین یون، عبور مداوم گازی چون آرگون است که فشار را به ۱ تا ۱۰۰ تور افزایش داده و باعث تشکیل پلاسما می‌شود. در اینکار پتانسیل منفی بین ۰/۵ تا ۵ کیلو ولت به هدف اعمال می‌شود. یون‌های شتابدار انرژی جنبشی بالایی دارند به‌طوری که رسیدن به این سطح انرژی با گرمادهی به نمونه امکان پذیر نیست. افزون بر این، به لایه ایجاد شده ذرات مختلف اما کم انرژی مثل اتم‌های هدف و یون‌های برگشتی گاز آلاینده برخورد می‌کنند.

در لایه نشانی به روش فیزیکی کندوپاش امواج رادیویی (RF) نیز از زیرلایه‌های سیلیکونی استفاده شد که نخست به همان روش پیشین شسته شدند. سپس لایه نشانی به روش کندوپاش با استفاده از ماده هدف ZnO انجام شد. در این روش فاصله زیرلایه تا هدف ۷ cm، فشار خلأ در محفظه کندوپاش $10^{-4} \times 1/33$ Torr، توان کندوپاش ۱۰۰ وات و فشار کاری برابر با $10^{-5} \times 7/3$ Torr انتخاب شدند. کندوپاش در حضور گاز آرگون (Ar) با نرخ شارش ۱۵ sccm انجام شد که طی آن لایه نازکی به ضخامت حدود ۲۹۷ nm از ZnO بر زیرلایه‌های سیلیکونی تشکیل گردید. در مرحله بعد با استفاده از هدف

سیلیکونی (Si) نوع n با راستای بلوری (۱۰۰) به مدت ۱۰ دقیقه در محلول آب و اتانول در حمام فراصوتی قرار داده شدند. پس از آبکشی با آب مقطر، سیلیکون‌ها به مدت ۲ دقیقه در اسید هیدروفلوئوریک (HF) رقیق شده غوطه‌ور شده و پس از آبکشی دوباره با آب مقطر، در محلول اسید نیتریک (HNO_3) و آب مقطر به مدت ۲ دقیقه جوشانیده شدند. سرانجام پس از آبکشی پایانی، خشک شدند. به قطر ۷ cm و طول ۱۲۰ cm برای رشد نمونه‌ها، ۲ g پودر روی خالص (از مرک با خلوص ۹۹/۹۹٪) درون بوتله‌ای از جنس آلومینا ریخته شد و در مرکز کوره استوانه‌ای قرار داده شد. فاصله بوتله از زیرلایه در حالت بهینه ۱۶ cm انتخاب شد و از گاز آرگون (Ar) خالص به عنوان گاز حامل و از اکسیژن خالص به عنوان گاز واکنش دهنده استفاده گردید. فشار محفظه طی فرآیند لایه نشانی $10^{-4} \times 4/8$ Torr بود و دمای محفظه با نرخ گرمایی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ با جریان گاز آرگون با نرخ شارش ۱۳۵ sccm به دمای 800°C رسانیده شد. نرخ شارش گاز اکسیژن به درون محفظه راکتور واکنش ۲۰ sccm و مدت زمان لایه نشانی ۸۰ دقیقه انتخاب شد به این ترتیب، یک لایه سفید یا شیری رنگ از ZnO به ضخامت حدود ۵/۵ میکرون روی سطح زیرلایه نهشت شد. در مرحله بعد، یک لایه مس (Cu) به روش کندوپاش در فشار کاری $10^{-3} \times 7/2$ Torr با نرخ شارش گاز آرگون برابر با ۱۵ sccm به مدت ۱۰ دقیقه بر لایه ZnO آماده شده نهشته شد. سپس، نمونه ZnO/Cu با شارش ۱۳۵ sccm گاز آرگون و شارش ۲۰ sccm گاز اکسیژن در دمای 400°C به مدت یک ساعت بازپخت شد تا سرانجام کامپوزیت ZnO/CuO تشکیل شود.

روش نهشت بخار فیزیکی

برای ایجاد پوشش‌هایی با کیفیت بالا از روش‌های لایه نشانی در خلأ لایه نشانی بخار فیزیکی (PVD) می‌توان استفاده کرد. از جمله اشاره کرد که تبخیر گرمایی بر پایه مقاومت الکتریکی از انواع روش‌های PVD است. در این نوع لایه‌نشانی، با اعمال جریان بالایی به قایقک در بردارنده ماده هدف در خلأ قایقک تا دمای ۲۰۰۰ - ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد گرم شده و ماده اصلی تبخیر می‌شود. اختلاف فشار میان محلی که ماده منبع و زیرلایه قرار دارد باعث انتقال ماده تبخیر شده به سمت زیرلایه می‌گردد. برای تبخیر گرمایی موثر باید فشار بخار ماده منبع در دمای قایقک مقدار قابل قبولی باشد [۲۴]. در این کار نیز از زیرلایه‌های سیلیکونی معرفی شده در بخش ۱-۱-۲ استفاده شد و پیش از شروع فرایند رشد، زیر لایه‌ها مانند

استاندارد (۱۴۵۱-۳۶)، تشکیل ساختار تک‌میلی اکسید مس (کارت استاندارد ۰۶۶۱-۰۵) را نیز تایید می‌کنند [۲۷-۲۵]. بنابراین ساختارهای ZnO و نانوکامپوزیت‌های ZnO/CuO به روش‌های مختلف شکل گرفته‌اند. همچنین در الگوی XRD نمونه‌ها قله‌های کوچک پراش مربوط به فاز ناخالصی SiO₂ نیز دیده می‌شود که ممکن است مربوط به زیرلایه‌های سیلیکونی استفاده شده باشند. با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال:

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (1)$$

و با رسم منحنی $\beta \cos \theta$ نسبت به $4 \sin \theta$ و برازش خطی آنها، اندازه متوسط بلورک‌ها (D) و کرنش میکروسکوپی در شبکه بلوری (ε) کامپوزیت‌های سنتز شده محاسبه شدند [۲۹، ۲۸]. (شکل ۲).

در رابطه (۱) β پهنای قله پراش در نیم شدت بیشینه و λ طول موج پرتوی x مورد استفاده ($1.5404 \text{ \AA}$) هستند. در رسم نمودارهای ویلیامسون-هال برای کامپوزیت تهیه شده به روش CVD بر پایه از قله‌های پراش (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱) و (۱۰۲) برای فاز ZnO و (۱۱۰)، (۰۰۲)، (۲۰۰) و (۱۱۳-) برای فاز CuO رسم شدند. برای کامپوزیت تهیه شده به روش PVD نیز از قله‌های پراش (۰۰۲)، (۱۰۲) و (۱۱۰) برای فاز ZnO، از (۱۱۰)، (۲۰۰) و (۱۱۳-) برای فاز CuO و همچنین برای کامپوزیت تهیه شده به روش کندوپاش از قله‌های پراش (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۱۰) برای فاز ZnO و از (۱۰۲) و (۱۱۳-) برای فاز CuO استفاده شد. اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش‌های شبکه بلوری محاسبه شده برای نمونه‌ها در جدول ۱ گزارش شده‌اند. دیده می‌شود که کرنش در نمونه ZnO تهیه شده به روش‌های PVD و کندوپاش و همچنین نانو کامپوزیت‌های تهیه شده به روش‌های CVD و کندوپاش منفی بوده که نشانگر تراکمی بودن کرنش در این نمونه‌هاست. تغییرات اندازه بلورک‌ها با تغییرات کرنش در شبکه بلوری همخوانی دارد و بنابراین تغییر در اندازه بلورک‌ها را می‌توان به تغییر در کرنش شبکه بلوری به علت تشکیل نقص‌های بلوری چون دررفتگی‌ها نسبت داد. اندازه بلورک نمونه‌ی اکسید مس سنتز شده به روش PVD نسبت به سایر نمونه‌ها بزرگتر است، اما به طور کلی کامپوزیت ZnO/CuO تهیه شده به روش کندوپاش باتوجه به مقدار نزدیک اندازه بلورک‌های اکسید مس و اکسیدروی و رابطه منطقی آن‌ها با مقدار کرنش‌های بدست آمده در مقایسه با سایر نمونه‌ها بلورینگی بهتری دارد.

Cu، یک لایه مس بر ZnO نهشته شده ایجاد شد. برای اینکار، فاصله ماده هدف تا لایه‌های ZnO ۷ cm، فشار محفظه کندوپاش (DC) در خلأ $10^{-4} \times 10^{-3} \text{ Torr}$ ، فشارکاری $10^{-3} \times 7/2 \text{ A}$ ، جریان ۰/۳ و ولتاژ ۴۳۰ ولت برای ۱۰ دقیقه با نرخ لایه نشانی ۵۰ آنگسترم بر دقیقه انتخاب شدند. در ادامه، نمونه ZnO/Cu تهیه شده در معرض شارش گازهای آرگون و اکسیژن با نرخ‌های به ترتیب ۱۳۵ و ۲۰ sccm در دمای 400°C به مدت یک ساعت بازپخت شد تا نانوکامپوزیت ZnO/CuO بدست آید.

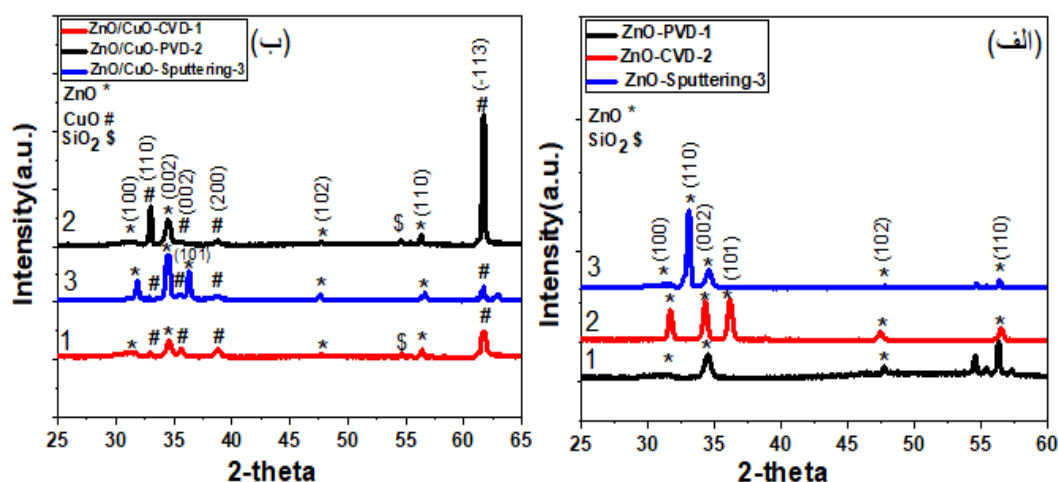
روش‌های مشخصه‌یابی

به منظور بررسی ویژگی‌های ساختاری کامپوزیت‌های تهیه شده به سه روش بیان شده، طیف‌های پراش پرتوی ایکس (XRD) آنها با استفاده از مدل Advanced-D شرکت Bruke با پرتوی $\text{Cu} - K\alpha$ با طول موج $1.5404 \text{ \AA}$ در گستره‌ی زاویه‌ای $5^\circ - 2\theta = 80^\circ$ با اندازه گام 0.04° و زمان روبش ۱۵ در دمای اتاق ثبت گردید. برای بررسی ریختار لایه‌ها، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM) با میکروسکوپ MIRA3 TESCAN از سطح و مقطع لایه‌ها تهیه شد. برای بررسی ویژگی‌های اپتیکی نمونه‌ها، طیف‌های عبور، جذب و بازتاب در ناحیه طول موجی ۱۱۰-۱۹۰ nm با طیف سنج دو باریکه‌ای ناحیه مرئی و فرابنفش (UV-Vis) Shimadzo ۱۸۰۰ و با طیف‌سنج فلوئورسانس ۶۰۰۰ Shimadzo RF- طیف‌های نورتابی (PL) اندازه‌گیری شد. ویژگی‌های الکتریکی نمونه‌ها نیز با یک دستگاه پتانسیواستات مدل PGS ۲۰۶۵ اندازه‌گیری گردید.

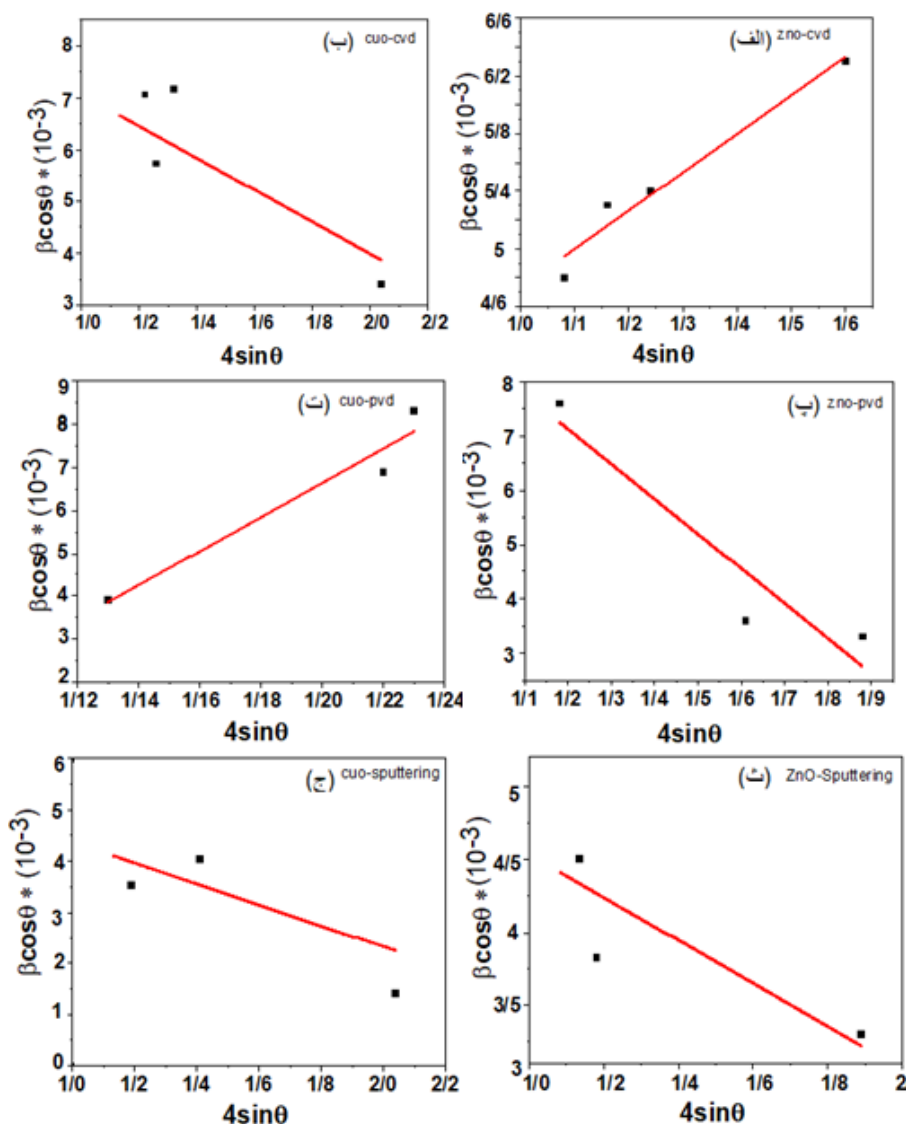
بحث و بررسی

ویژگی‌های ساختاری

طرح‌های پراش پرتو X لایه‌های ZnO و ZnO/CuO سنتز شده در شکل ۱ نشان داده شده است. در الگوی XRD نمونه تهیه شده به روش CVD قله‌های پراش از صفحه‌های (۱۱۰)، (۲۰۰)، (۰۰۲) و (۱۱۳-) تشکیل ساختار تک‌میلی اکسید مس با ثابت‌های شبکه $a=4.684 \text{ \AA}$ و $b=3.425 \text{ \AA}$ و $c=5.129 \text{ \AA}$ مطابق با کارت استاندارد ۰۶۶۱-۰۵ و همچنین قله‌های (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۱۰) تشکیل ساختار ششگوشی اکسیدروی با ثابت‌های شبکه $a=b=3.249 \text{ \AA}$ و $c=5.206 \text{ \AA}$ مطابق با کارت استاندارد ۱۴۵۱-۳۶ را نشان می‌دهند. الگوهای پراش کامپوزیت‌های ZnO/CuO تهیه شده به روش‌های PVD و کندوپاش نیز افزون بر تشکیل ساختار ششگوشی ZnO (کارت



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس از (الف) نمونه‌های ZnO و (ب) کامپوزیت‌های ZnO/CuO تهیه شده به روش‌های PVD، CVD و کندوپاش.



شکل ۲ نمودارهای ویلیامسون-هال برای فازهای ZnO و CuO در نانوکامپوزیت‌های ZnO/CuO تهیه شده به روش‌های : (الف و ب) CVD، (ب و ت) PVD، (ت و ج) کندوپاش.

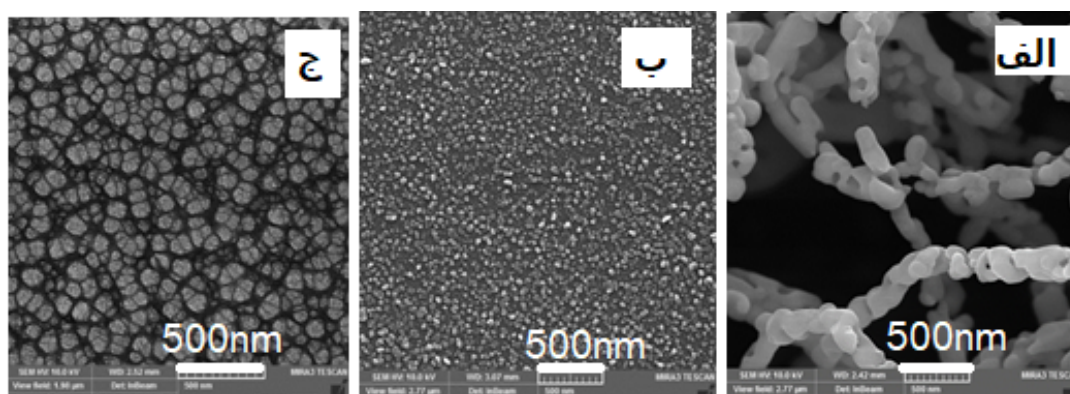
جدول ۱ مشخصه‌های ساختاری کامپوزیت‌های ZnO/CuO سنتز شده.

نمونه (روش سنتز)	اندازه متوسط بلورک (nm) ($\pm 5\%$)		کرنش ($\times 10^{-3}$)	
	ZnO	CuO	ZnO	CuO
CVD	۲۵٫۷	۲۹٫۲	۲	-۳
PVD	۱۸٫۲	۳۹٫۶	-۶	۴
کندوپاش	۳۰٫۱	۳۳٫۲	-۱٫۵	-۲

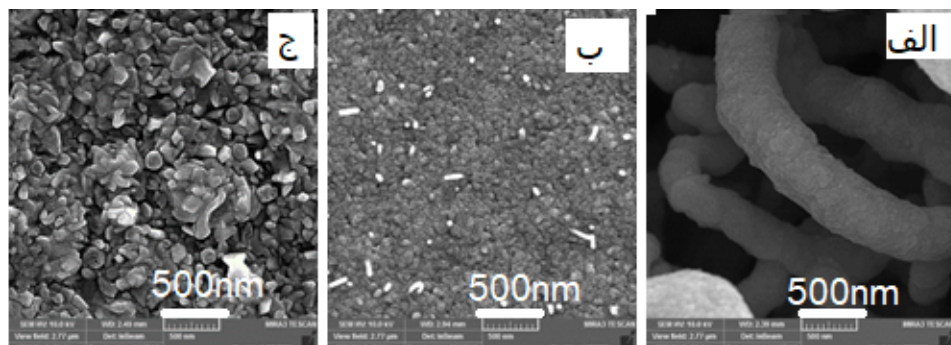
بررسی ریختار

تصویر FESEM مربوط به لایه ZnO تهیه شده به روش CVD (شکل ۳ الف) نشان می‌دهد که این لایه از نانو رشته‌های اکسیدروی (با قطر متوسط ۲۵۰ nm) که حفره‌هایی نیز در سطح آنها دیده می‌شود تشکیل شده است. همچنین از تصویر FESEM از سطح کامپوزیت ZnO/CuO سنتز شده به روش CVD (شکل ۴ الف) دیده می‌شود که ذرات اکسید مس (CuO) با اندازه حدود ۵۰ nm سطح نانو رشته‌های اکسیدروی را پوشانیده‌اند و قطر نانو لوله‌ها به حدود ۴۰۰ nm رسیده است. تصویر FESEM از مقطع این نمونه نشان داد که لایه ZnO خالص ضخامتی حدود ۵٫۵ μm دارد (شکل ۵ الف) که با حضور CuO و تشکیل کامپوزیت (شکل ۶ الف) این مقدار به حدود ۱۲ μm افزایش یافته است. همچنین بررسی ریختار اکسیدروی تهیه شده به روش PVD (شکل ۳ ب) حضور نانو ذراتی با اندازه متوسط ۴۵ نانومتر را در این نمونه نشان می‌دهد. تصویر FESEM کامپوزیت تهیه شده روی این لایه نشان داد که نانو ذرات اکسید مس (CuO) پس از انباشت با اندازه کمتر از حدود ۳۰ نانومتر سطح نانو ذرات اکسیدروی و همه فضای خالی آن را پوشانیده‌اند (شکل ۴ ب). بر پایه تصاویر FESEM از سطح مقطع این نمونه‌ها، ضخامت لایه اکسیدروی

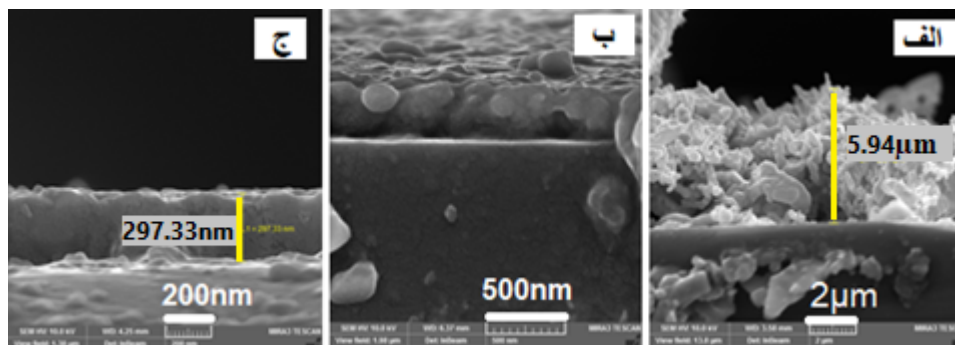
حدود ۳۰۰ نانومتر (شکل ۵ ب) و ضخامت کامپوزیت ZnO/CuO حدود ۵۰۰ نانومتر است (شکل ۶ ب). تصویر FESEM از سطح نمونه‌های تهیه شده به روش کندوپاش نیز تشکیل نانوذرات اکسیدروی اندازه متوسط ۱۰۰ نانومتر بر زیرلایه Si را نشان می‌دهد (شکل ۳ پ). در این نمونه، اکسیدمس (CuO) پس از انباشت به صورت نانو پولک‌هایی شامل ذرات بزرگتر با اندازه متوسط ۲۰۰ nm سطح نانو ذرات اکسیدروی و فضاهای خالی بین نانوذرات آن را پوشانیده و کامپوزیت ZnO/CuO تشکیل شده است (شکل ۴ پ). بر پایه تصویر FESEM از سطح مقطع این نمونه نیز، ضخامت لایه ZnO (شکل ۵ پ) حدود ۲۷۰ nm است که پس از انباشت اکسید مس، ضخامت کامپوزیت ZnO/CuO به حدود ۱ μm رسیده است (شکل ۶ پ). مقایسه تصاویر FESEM از سطح کامپوزیت‌های ZnO/CuO تهیه شده به روش‌های مختلف نشان داد که ریختار نمونه‌های تهیه شده به روش CVD شامل نانو رشته‌های کامپوزیت ZnO/CuO بوده که سطح زیرلایه را پوشانیده‌اند؛ ریختار کامپوزیت‌های ZnO/CuO سنتز شده به دو روش دیگر متفاوت و شامل ساختار دانه‌ای (روش PVD) و پولکی (روش کندوپاش) است.



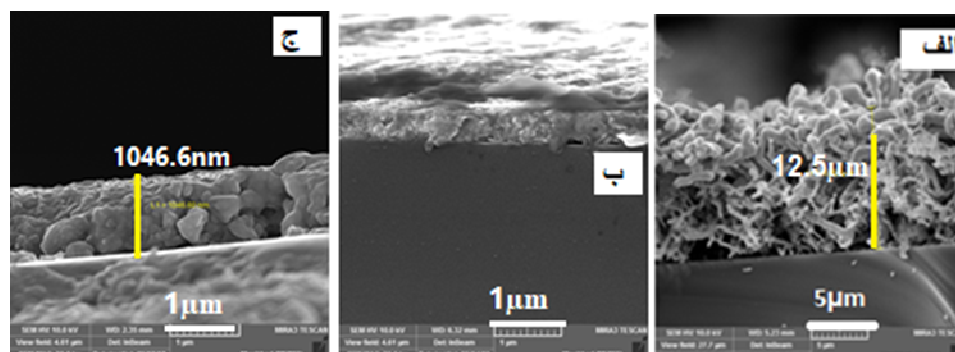
شکل ۳ تصاویر FESEM از سطح لایه‌های ZnO تهیه شده به روش‌های: (الف) CVD (ب) PVD (ج) کندوپاش.



شکل ۴ تصاویر FESEM از سطح نانوکامپوزیت‌های ZnO/CuO تهیه شده به روش‌های: (الف) CVD، (ب) PVD و (پ) کندوپاش.



شکل ۵ تصاویر FESEM از مقطع عرضی لایه‌های ZnO تهیه شده به روش‌های: (الف) CVD، (ب) PVD و (پ) کندوپاش.



شکل ۶ تصاویر FESEM از مقطع عرضی نانو کامپوزیت‌های ZnO/CuO تهیه شده به روش‌های: (الف) CVD و (ب) PVD، (پ) کندوپاش.

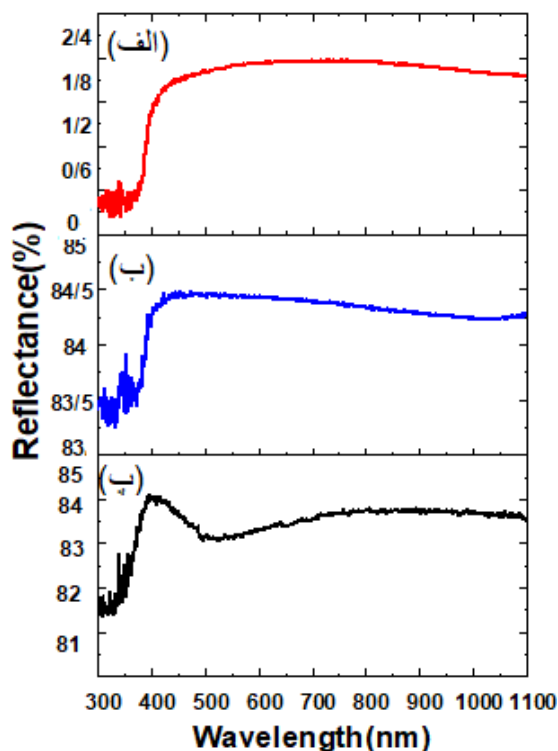
ویژگی‌های اپتیکی

طیف‌های بازتاب (R) لایه‌های ZnO و ZnO/CuO تهیه شده با هر سه روش به ترتیب در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده‌اند. دیده می‌شود که با توجه به سطح براق لایه‌های ZnO سنتز شده به روش‌های PVD و کندوپاش، میزان بازتاب از سطح این نمونه‌ها در ناحیه مرئی به طور قابل توجهی بیشتر از سطح لایه ZnO سنتز شده به روش CVD است. همچنین طیف بازتاب لایه ZnO سنتز شده به روش PVD کمی متفاوت از دو نمونه دیگر است؛ در طیف بازتاب این لایه یک کاهش محسوس در میزان بازتاب در طول موج حدود ۷۰۰

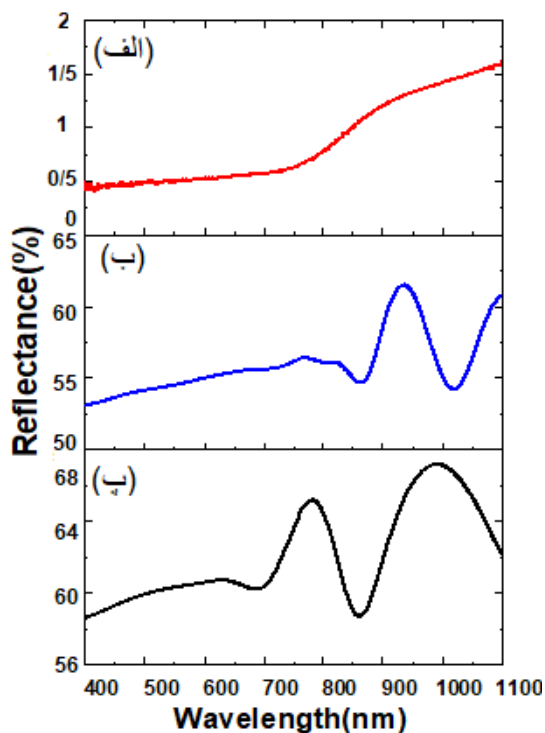
نانومتر دیده می‌شود که ممکن است به نقص‌های شبکه بلوری مربوط باشد. به‌طور کلی، بازتاب از سطح کامپوزیت‌های تهیه شده به روش‌های PVD و کندوپاش در مقایسه با کامپوزیت سنتز شده به روش CVD بسیار بیشتر است. این امر چنان که در تصاویر FESEM از سطح لایه‌ها دیده می‌شود، می‌تواند به نوع دانه‌بندی متفاوت این دو نمونه در مقایسه با نمونه سنتز شده به روش CVD مربوط باشد [۳۰، ۹]. رفتار طیف‌های بازتاب کامپوزیت‌های ZnO/CuO سنتز شده به دو روش کندوپاش و PVD به نسبت یکسان و متفاوت از طیف بازتاب کامپوزیت سنتز شده به روش CVD است. میزان بازتاب همه

روش کندوپاش و PVD می‌تواند به دلیل یکنواختی فصل مشترک این لایه‌ها در مقایسه با لایه سنتز شده به روش CVD باشد.

کامپوزیت‌ها در حدود طول موج نزدیک به گاف نواری اکسید مس (حدود ۹۰۰ نانومتر) به طور قابل توجهی کاهش یافته است. رفتار نوسانی طیف بازتاب نمونه‌های سنتز شده به دو



شکل ۷ طیف‌های بازتاب از لایه‌های ZnO سنتز شده به روش‌های (الف) CVD و (ب) کندوپاش و (پ) PVD.



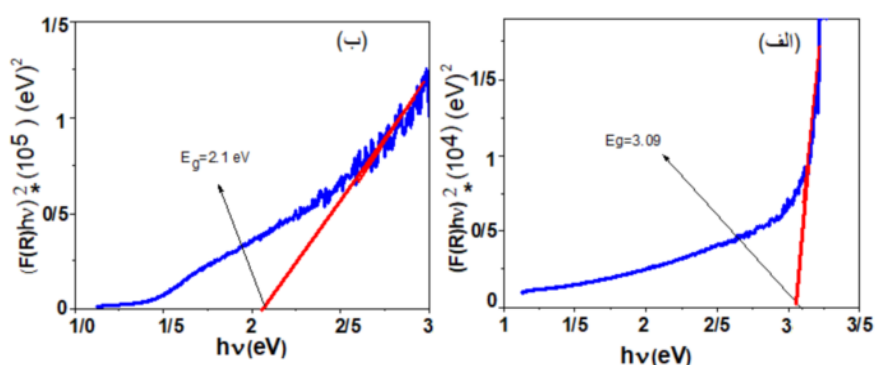
شکل ۸ طیف‌های بازتاب از نانو کامپوزیت‌های ZnO/CuO سنتز شده به روش‌های: (الف) CVD، (ب) کندوپاش و (پ) PVD.

های PVD (شکل ۱۰) و کندو پاش (شکل ۱۱) نیز به ترتیب برابر با ۳/۱۱ و ۳/۰۶ eV به دست آمدند که پس از کامپوزیت شدن، به ترتیب به ۲/۱۸ و ۲/۰۵ eV کاهش یافته‌اند. به این ترتیب، برای همه نمونه‌ها گاف نواری ZnO پس از انباشت CuO از ناحیه فرابنفش به ناحیه مرئی کاهش یافته است که این به تشکیل کامپوزیت‌های ZnO/CuO مربوط است [۳۳-۳۱]. این تغییرات گاف نواری می‌تواند بیانگر مناسب بودن این کامپوزیت‌ها در بهبود فعالیت فوتوکاتالیزوری در ناحیه نور مرئی و نیز برای کاربرد در سامانه فوتوولتایی باشد.

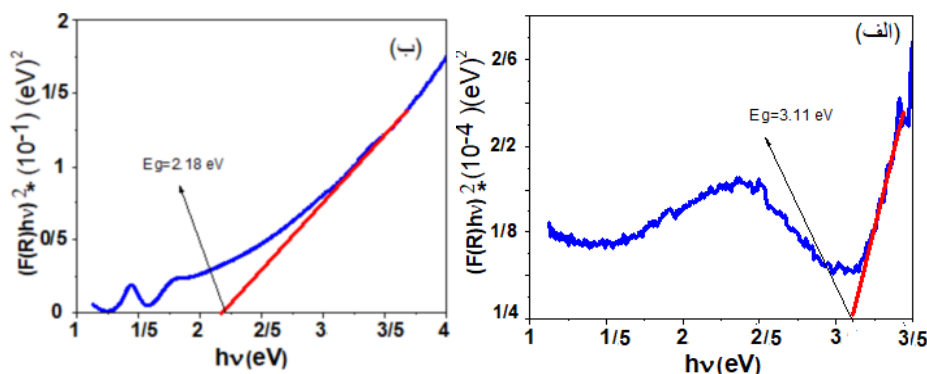
گاف نواری نمونه‌ها با استفاده از تابع کوبلکا-مانک محاسبه شد:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (۲)$$

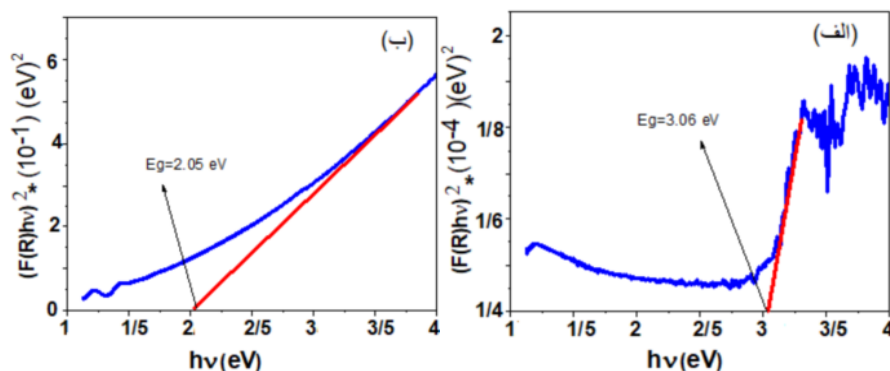
برای این کار، نخست نمودار $(F(R)hv)^2$ نسبت به hv (انرژی فوتون فرودی) برای هریک از نمونه‌ها رسم شد. سپس از برونمایی قسمت خطی این نمودارها با محور انرژی، گاف‌های نواری به دست آمدند. برای نمونه ZnO خالص تهیه شده به روش CVD، گاف نواری ۳/۰۹ eV برآورد شد که پس از انباشت اکسید مس، این مقدار به ۲/۱ eV کاهش می‌یابد (شکل ۹). گاف‌های نواری لایه‌های ZnO خالص تهیه شده به روش -



شکل ۹ نمودارهای $(F(R)hv)^2 - hv$ برای محاسبه گاف نواری (الف) لایه ZnO و (ب) نانو کامپوزیت ZnO/CuO سنتز شده به روش CVD.



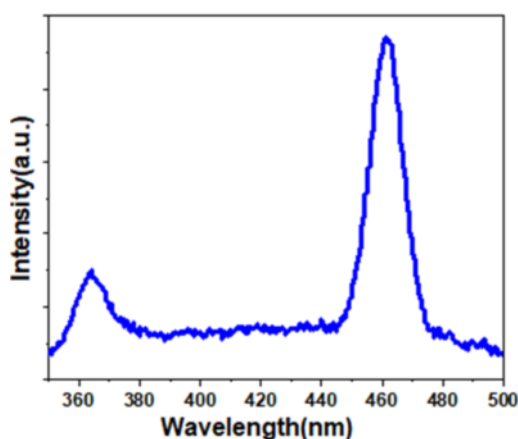
شکل ۱۰ نمودارهای $(F(R)hv)^2 - hv$ برای محاسبه گاف نواری (الف) لایه ZnO تک، (ب) نانو کامپوزیت ZnO/CuO سنتز شده به روش PVD.



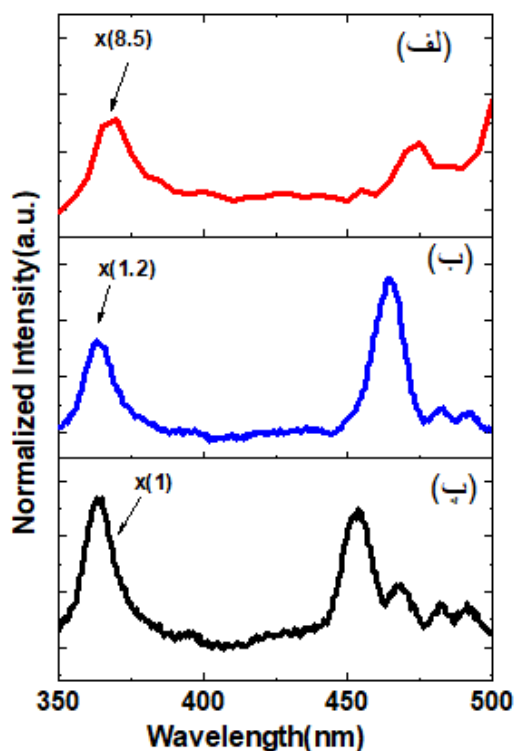
شکل ۱۱ نمودارهای کوبلکا-مانک $(F(R)hv)^2 - hv$ برای محاسبه گاف (الف) لایه ZnO و (ب) نانو کامپوزیت ZnO/CuO نواری سنتز شده در روش کندوپاش.

بهنجار شده نمونه‌ها (شکل ۱۳) نشان می‌دهد که به‌طور کلی، شدت نسبی قله‌های ظاهر شده در ناحیه مرئی (500nm - 400) و ناحیه فرابنفش (حدود 365nm) برای نمونه سنتز شده به‌روش PVD نسبت به نمونه‌های تهیه شده به دو روش دیگر بیشتر است. شدت نسبی طیف‌های PL در ناحیه مرئی و فرابنفش نشان می‌دهد که کامپوزیت‌های سنتز شده برای استفاده در وسایل اپتوالکترونیکی مناسب هستند [۹، ۳۴-۳۶].

برای بررسی بیشتر ویژگی‌های اپتیکی نمونه‌ها، طیف‌های PL لایه‌های ZnO و کامپوزیت‌های ZnO/CuO در دمای اتاق با طول موج تحریک 280nm ثبت شدند (شکل‌های ۱۲ و ۱۳). در همه طیف‌ها، قله ناشی از جذب در ناحیه حدود گاف نواری اکسیدروی (طول موج حدود 375 نانومتر) به خوبی دیده می‌شود. سایر قله در طیف‌های PL (در گستره طول موجی $500-450$ نانومتر) به جذب در ترازهای مربوط به نقص‌های شبکه بلوری در نزدیکی گاف نواری مربوط هستند. مقایسه طیف‌های



شکل ۱۲ طیف PL (در دمای اتاق) لایه ZnO سنتز شده به روش کندوپاش.

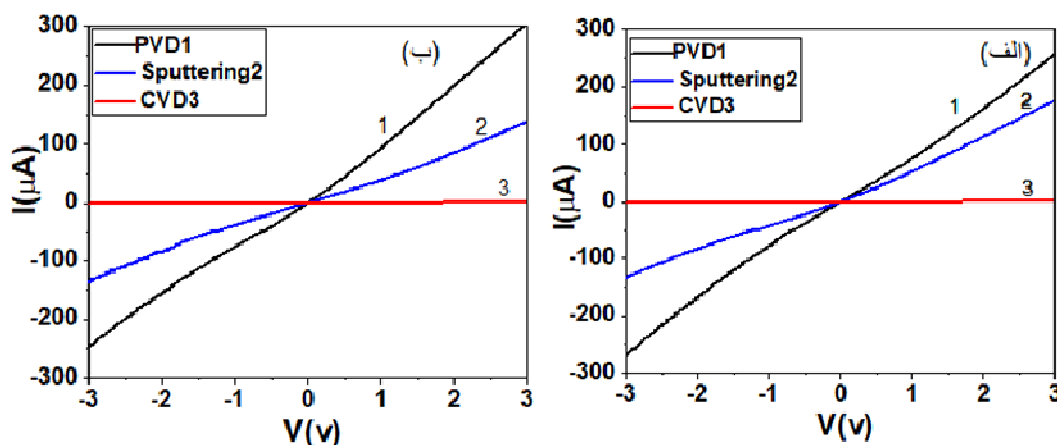


شکل ۱۳ طیف‌های PL بهنجار شده برای نانو کامپوزیت‌های ZnO/CuO تهیه شده به روش‌های (الف) CVD، (ب) کندوپاش و (پ) PVD. برای مقایسه شدت نسبی قله‌ها، ضرایب بهنجارش روی نمودارها آورده شده‌اند.

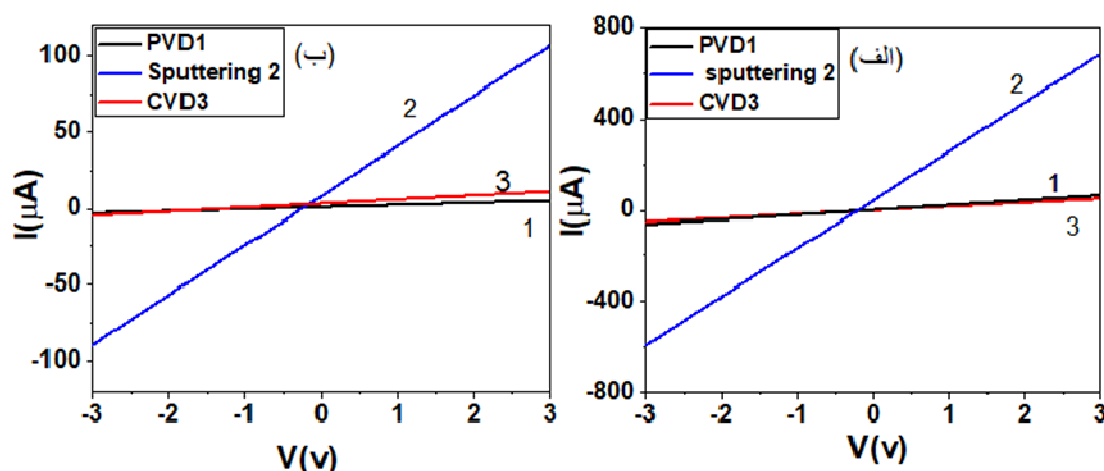
ویژگی‌های الکتریکی

این رفتار در نمودار جریان-ولتاژ نمونه‌ها در روشنایی نیز دیده می‌شود. مقایسه نمودارهای جریان-ولتاژ نانو کامپوزیت‌های ZnO/CuO تهیه شده به روش‌های مختلف (شکل ۱۵) نشان می‌دهد که نمونه‌های رشد یافته به روش‌های PVD و CVD دارای کمترین مقدار جریان تاریکی و روشنایی هستند. همچنین کامپوزیت سنتز شده به روش کندوپاش دارای بیشترین جریان تاریکی و روشنایی است و نسبت به دو روش دیگر مقاومت الکتریکی کمتری دارد [۳۷، ۲۵]. در این بررسی، پاسخ نوری نمونه‌ها نیز با محاسبه نسبت جریان الکتریکی در روشنایی به جریان تاریکی در تاریکی به دست آمد که نتایج در جدول ۲ آورده شده‌اند. دیده می‌شود که نمونه ZnO تهیه شده به روش PVD و نانو کامپوزیت ZnO/CuO تهیه شده به روش کندوپاش بیشترین پاسخ نوری را دارند.

به منظور بررسی ویژگی‌های الکتریکی نمونه‌ها، تغییرات جریان-ولتاژ (I-V) نمونه‌ها در گستره ۳- تا ۳ ولت زیر تابش نور و در تاریکی توسط یک دستگاه پتانسیواستات اندازه‌گیری شدند. نمودارهای جریان-ولتاژ لایه‌های ZnO رشد یافته به روش‌های PVD، CVD و کندوپاش در روشنایی و تاریکی در شکل ۱۴ نشان داده شده‌اند. مقاومت الکتریکی لایه‌ها با استفاده از شیب نمودارها به دست آمدند که نتایج در جدول ۲ گزارش شده است. دیده می‌شود که لایه‌های ZnO سنتز شده به روش‌های PVD و CVD به ترتیب دارای بیشترین و کمترین جریان تاریکی هستند. دلیل این امر به احتمال بسیار می‌تواند جذب سطحی بیشتر اکسیژن در لایه سنتز شده به روش CVD نسبت به سایر لایه باشد که نتیجه آن به وجود آمدن لایه تخلیه بزرگتری نسبت به دو روش دیگر است. مشابه



شکل ۱۴ نمودارهای جریان - ولتاژ لایه‌های ZnO سنتز شده به روش‌های PVD، CVD و کندوپاش در (الف) روشنایی و (ب) تاریکی.



شکل ۱۵ نمودارهای جریان - ولتاژ نانو کامپوزیت‌های ZnO/CuO سنتز شده به روش‌های PVD، CVD و کندوپاش (الف) روشنایی و (ب) تاریکی.

جدول ۲ مقاومت الکتریکی و پاسخ نوری نمونه‌های ZnO و کامپوزیت‌های ZnO/CuO سنتز شده در این کار.

نمونه‌ها (روش تهیه)	مقاومت در روشنایی ($\times 10^{-5} \Omega$) ($\pm 0.5\%$)		مقاومت در تاریکی ($\times 10^{-5} \Omega$) ($\pm 0.5\%$)		پاسخ نوری	
	ZnO	ZnO/CuO	ZnO	ZnO/CuO	ZnO	ZnO/CuO
CVD	۲/۲	۴۲	۱/۵	۳/۶	۰/۶۶	۰/۱۸
PVD	۰/۱۲	۴۰	۰/۲	۳/۸	۱/۷۰	۰/۳۴
کندوپاش	۰/۱۶	۵/۴	۰/۱۴	۰/۳	۱/۳۷	۰/۶۸

برداشت

تهیه شده به روش کندوپاش (با گاف نواری کمتر و بلورک‌های بزرگتر) دارای کمترین مقاومت الکتریکی و بیشترین پاسخ نوری است. براساس نتایج به‌دست آمده در این کار، به‌طور کلی ویژگی‌های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی ریختار و نانوکامپوزیت‌های ZnO/CuO بسیار وابسته به روش سنتز آنهاست.

مراجع

- [1] Mehta S. K., et al. "Ultra-high sensitive hydrazine chemical sensor based on low-temperature grown ZnO nanoparticles." *Electrochimica acta* 69 (2012): 128-133.
- [2] Fatemi Hengameh, et al. "Apple-biomorphic synthesis of porous ZnO nanostructures for glucose direct electrochemical biosensor.", *Current Applied Physics* 12.4 (2012): 1033-1038.
- [3] Khan Sher Bahadar, et al. "Low-temperature growth of ZnO nanoparticles: photocatalyst and acetone sensor.", *Talanta* 85.2 (2011): 943-949.
- [4] Anas S., et al. "Sintering of surfactant modified ZnO-Bi₂O₃ based varistor nanopowders.", *Ceramics International* 36.8 (2010): 2351-2358.
- [5] Zhu Ping, et al. "Biomedical applications of functionalized ZnO nanomaterials: From biosensors to bioimaging.", *Advanced Materials Interfaces* 3.1 (2016): 1500494.
- [6] Zang Zhigang, Xiaosheng Tang, "Enhanced fluorescence imaging performance of hydrophobic colloidal ZnO nanoparticles by a facile method" *Journal of Alloys and Compounds* 619 (2015): 98-101.
- [7] Zang Zhigang, et al. "Femtosecond laser direct writing of microholes on roughened ZnO for

در این پژوهش، لایه‌های نانوکامپوزیت ZnO/CuO به سه روش CVD، PVD و کندوپاش بر زیرلایه‌های سیلیکونی نوع n با راستای بلوری (۱۰۰) تهیه شده و ویژگی‌های ساختاری، اپتیکی، الکتریکی ریختار و آن‌ها بررسی گردید. نتایج نشان دادند که همه کامپوزیت‌های تشکیل شده شامل ساختارهای ششگوشی ZnO و تک‌میلی CuO هستند. مقایسه نتایج نشان داد که کامپوزیت‌های ZnO/CuO سنتز شده به روش کندوپاش دارای بهترین بلورینگی در مقایسه با نمونه‌های سنتز شده به دو روش دیگر هستند. همچنین ریختار نمونه‌های تهیه شده با روش‌های مختلف تفاوت بسیار محسوسی از خود نشان می‌دهند؛ نمونه‌های سنتز شده به روش‌های PVD و کندوپاش به ترتیب دارای ساختار دانه‌ای و پولکی بوده در حالی که نانو کامپوزیت‌های سنتز شده به روش CVD شامل نانو رشته‌هایی مرکب از ذرات CuO هستند که سطح و درون نانو لوله‌های ZnO را دربر گرفته‌اند. همچنین بررسی‌های اپتیکی نمونه‌ها نشان داد که گاف نواری کامپوزیت‌های تشکیل شده گستره یعنی ۲/۱۸-۲/۰۵ eV بین گاف‌های نواری نیم‌رساناهای ZnO و CuO هستند. همچنین بازتاب از سطح کامپوزیت‌های سنتز شده به روش‌های PVD و کندوپاش در مقایسه با روش CVD بسیار بیشتر است که این امر می‌تواند به ریختار سطح نمونه‌ها مربوط باشد. بررسی طیف‌های نورتابی نمونه‌ها در دمای اتاق نشان داد که با توجه به شدت نسبی قله‌های PL در ناحیه مرئی (۴۵۲nm) و فرابنفش (۳۶۴nm)، کامپوزیت‌های تهیه شده برای کاربردهای اپتوالکترونیکی مناسب هستند. مقایسه ویژگی‌های الکتریکی این نمونه‌ها نیز نشان داد که کامپوزیت

heterojunction with enhanced photocatalytic activity." و J. Phys. Chem. C. 122 (2018): 9531–9539.

[19] P.S. Kumar, M. Selvakumar, S.G. Babu, S. Induja, S. Karuthapandian, "CuO/ZnO nanorods: An affordable efficient p-n heterojunction and morphology dependent photocatalytic activity against organic contaminants." و J. Alloys Compd. 701 (2017): 562-573.

[20] Barokah S., Widiarti N., "Photocatalytic activity CuO-ZnO on oxidation reaction of PhenolIndo."، J. Chem Sci. 4 (2015): 88

[21] Wang J.X., Sun X.W., Yang Y., AKyaw K.K., Huang X.Y., Yin J.Z., Wei J., Demir H.V., "Free-standing ZnO-CuO composite nanowire array films and their gas sensing properties."، Nanotechnology 22 (2011): 325704.

[22] Yan Xiu-Tian, Yongdong X.u., "Chemical vapour deposition: an integrated engineering design for advanced materials"، Springer Science & Business Media, 2010.

[23] Dion CA Dorval, Jason Robert Tavares, "Photo-initiated chemical vapor deposition as a scalable particle functionalization technology (a practical review)."، Powder technology 239 (2013):484-491.

[24] Ohering M., "Materials science of thin films deposition and structure."، (2002): 215.

[25] Fu Qiu-Ming, et al. "Self-powered ultraviolet photodetector based on ZnO nanorod arrays decorated with sea anemone-like CuO nanostructures."، Materials Letters 222 (2018): 74-77.

[26] López-Romero S., M. García-H., "Photoluminescence and structural properties of ZnO nanorods growth by assisted-hydrothermal method."، (2013).

[27] Huang Michael H., et al. "Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport."، Advanced Materials 13.2 (2001): 113-116.

[28] Prabhu Yendrapati Taraka, et al. "X-ray analysis by Williamson-Hall and size-strain plot methods of ZnO nanoparticles with fuel variation"، World Journal of Nano Science and Engineering 2014 (2014).

[29] Monshi Ahmad, Mohammad Reza Foroughi, Mohammad Reza Monshi, "Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-

output power enhancement of InGaN light-emitting diodes."، Optics letters 41.15 (2016): 3463-3466.

[8] Chen Yalu, et al. "A CuO–ZnO nanostructured p–n junction sensor for enhanced N-butanol detection."، RSC advances 6.3 (2016): 2504-2511.

[9] Khan Muhammad Arif, et al. "Catalyst-free fabrication of novel ZnO/CuO core-Shell nanowires heterojunction: Controlled growth, structural and optoelectronic properties"، Applied Surface Science 435 (2018): 718-732.

[10] Jagadish Chennupati, Stephen J., Pearton eds., "Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications"، Elsevier, 2011.

[11] Zeng Zaiping, et al. "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 (2013): 023510.

[12] Zhai Jing, et al. "Core/shell structured ZnO/SiO₂ nanoparticles: preparation, characterization and photocatalytic property." Applied Surface Science 257.2 (2010): 393-397.

[13] Abraham Nelsa, et al. "Dye sensitized solar cells using catalytically active CuO-ZnO nanocomposite synthesized by single step method."، Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 200 (2018): 116-126.

[14] Kim Jaehyun, Wooseok Kim, Kijung Yong, "CuO/ZnO heterostructured nanorods: photochemical synthesis and the mechanism of H₂S gas sensing."، The Journal of Physical Chemistry C 116.29 (2012): 1568215691.

[15] Filipič G., U. Cvelbar, "Copper oxide nanowires: a review of growth" Nanotechnology 23.19 (2012): 194001.

[16] Paul Somdatta, et al. "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 (2018):745-752.

[17] Zangeneh H., Zinatizadeh A.A.L., Habibi M., Akia M., Isa M.H., "Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review."، J. Ind. Eng. Chem. 26 (2015): 1–36

[18] L. Zhu, H. Li, Z. Liu, P. Xia, Y. Xie, D. Xiong, "Synthesis of the 0D/3D CuO/ZnO

Suman L. Jain, "Visible light induced α -amino acid synthesis from carbon dioxide using nanostructured ZnO/CuO heterojunction photocatalyst.", *Materialia* 12 (2020): 100777.

[34] Allabergenov Bunyod, et al. "Effective control over near band-edge emission in ZnO/CuO multilayered films.", *Optical Materials Express* 7.2 (2017): 494-502.

[35] Lavin Alexis, et al. "High proportion ZnO/CuO nanocomposites: Synthesis, structural and optical properties, and their photocatalytic behavior", *Surfaces and Interfaces* 17 (2019): 100367.

[36] Tang Chunmei, et al. "Facile synthesis and nanoscale related physical properties of core-shell structured CuO/ZnO nanorods on Si substrate", *Applied Surface Science* 509 (2020): 144903.

[37] Park Young Jae, et al. "Solution-processed multidimensional ZnO/CuO heterojunction as ultraviolet sensing", *Optical Materials Express* 5.8 (2015):1752-1758.

crystallite size using XRD.", *World journal of nano science and engineering* 2.3 (2012): 154-160.

[30] Li Hong, et al. "Synthesis and investigation of novel ZnO–CuO core-shell nanospheres", *Materials Letters* 174 (2016): 99-101.

[31] Kumaresan N., M. Maria Angelin Sinthiya, K. Ramamurthi, R. Ramesh Babu, K. Sethuraman, "Visible light driven photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposites coupled with rGO heterostructures synthesized by solid-state method for RhB dye degradation.", *Arabian Journal of Chemistry* 13, no. 2 (2020): 3910-3928.

[32] Sharma Mahima, Mrinal Poddar, Yash Gupta, Subhasha Nigam, Devesh Kumar Avasthi, Rainer Adelung, Reza Abolhassani, Jacek Fiutowski, Monika Joshi, Yogendra Kumar Mishra, "Solar light assisted degradation of dyes and adsorption of heavy metal ions from water by CuO–ZnO tetrapodal hybrid nanocomposite.", *Materials Today Chemistry* 17 (2020): 100336.

[33] Saini Sandhya, Yendrapati Taraka Prabhu B., Sreedhar Pankaj Kumar Prajapati, Ujjwal Pal,