



## بررسی تأثیر ناخالصی آهن بر خواص ساختاری و الکتریکی نانوحسگرهای اپتیکی اکسیدروی

حمیدرضا مازندرانی، بیژن غفاری\*

دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

### چکیده

به طور کلی در این مطالعه به بررسی نانوساختارهای اکسیدروی و نحوه عملکرد آن به عنوان حسگر نوری و همچنین اصول و طریقه سنتز نانوساختارهای اکسیدروی آلائیده شده با آهن پرداخته شده است. در ابتدا به مکانیزم جذب نور فرابنفش توسط نانوساختارهای یک بعدی اشاره شده، سپس سنتز نانوساختارهای آلائیده شده با آهن و تأثیر این ناخالصی بر مورفولوژی و خواص الکتریکی آن مورد بررسی قرار گرفته است و در نهایت کاربردهای آن بیان شده است.

**واژه‌های کلیدی:** سنتز، اکسیدروی، هیدروترمال، فوتودیود

ایمیل نویسنده مسئول: ghafary@iust.ac.ir

### ۱-مقدمه

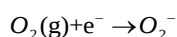
کسر قابل توجهی از اتم‌های آن‌ها را اتم‌های سطحی تشکیل می‌دهند که می‌توانند در واکنش‌های سطحی مشارکت داشته باشند [3].

نانوساختارهای اکسیدروی در ساخت حسگرهای گوناگونی بکار رفته‌اند که از جمله آن‌ها می‌توان به حسگر نوری، حسگر گازی، حسگر زیستی، حسگر رطوبت، حسگر اسیدیته، حسگر فشار و حسگر شار اشاره نمود [4][5].

پاسخ‌دهی نانورادهای اکسیدروی شامل دو بخش می‌شود که عبارت است:

(۱) فرایند سریع تولید و بازترکیبی جفت‌های الکترون-حفره  
(۲) فرایند کند جذب سطحی و دفع مولکول‌های اکسیژن  
اکسیژن نقش بسیار حیاتی را در پاسخ‌دهی ایفا می‌کند. در شرایط تاریک و شرایطی که تابشی وجود ندارد، مولکول‌های اکسیژن موجود در هوا در اثر فرایند جذب به سطح نانورادها می‌چسبند، و الکترون‌های موجود بر روی سطح و نزدیک به شبکه Zn را به دام می‌اندازند و در واقع رسانندگی را کاهش می‌دهند.

(شکل ۱)



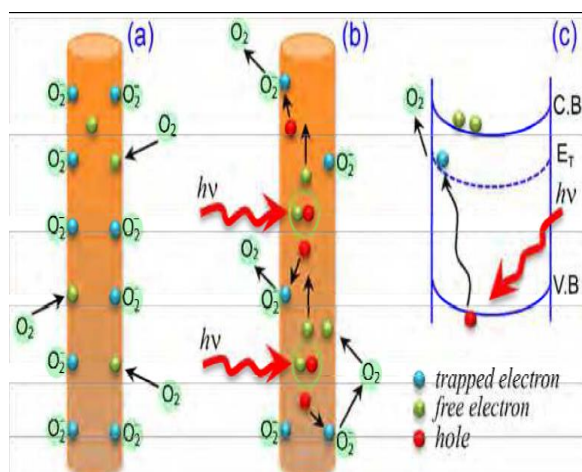
فرمول ۱

در دو دهه‌ی گذشته نانوفناوری تأثیرات شگرفی بر حوزه‌ی فناوری ساخت حسگرها گذاشته است به گونه‌ای که برآورده‌کننده بسیاری از نیازهای در حال افزایش صنعت و علوم در حوزه‌های مختلف بوده است. ویژگی‌های منحصر به فرد مواد در مقیاس نانو، ساخت حسگرهایی با حساسیت و گزینش‌گری بالا، هزینه پایین تولید، کاهش توان مصرفی و بهبود پایداری را ممکن ساخته است لذا می‌توان از آن‌ها برای طراحی و ساخت ابزارهای جدید بهره برد [1].

در جدول ۱ انواع روش‌های تولید نانوذرات و نانوساختارها بر پایه فازهای جامد، مایع و بخار نشان داده شده است [2]. خواص حسگر مواد نیمه‌رسانا با مهندسی آن‌ها در مقیاس نانو بهبود قابل ملاحظه‌ای می‌یابد. معمولاً نانوساختارهای اکسیدروی در شکل‌های مختلف مانند لایه‌های نازک، نانوذرات، نانوسیم‌ها، نانومیل‌ها، نانویک‌ها و غیره به عنوان مواد حساس برای ساخت حسگرها استفاده می‌شوند. انتظار می‌رود که نانوساختارهای نیمه‌رسانای یک بعدی از قبیل نانوسیم‌ها، نانومیل‌ها و نانولوله‌ها حساسیت بیشتری از حسگرهای توده‌ای از خود نشان دهند. در نانوساختارهای یک بعدی نسبت سطح به حجم بزرگ بوده لذا

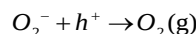
جدول ۱. انواع روش‌های تولید نانوذرات بر پایه فازهای جامد، مایع و گاز

| روش‌های تولید نانوذرات |                   |                   |
|------------------------|-------------------|-------------------|
| سنتز از فاز بخار       | سنتز از فاز مایع  | سنتز از فاز جامد  |
| رسوب‌دهی فیزیکی        | سل - ژل           | الیاژسازی مکانیکی |
| رسوب‌دهی شیمیایی       | هیدروترمال        |                   |
| ایروسول                | سولنوشیمی         |                   |
| رسوب‌دهی با شعله       | رسوب‌دهی الکتریکی |                   |



شکل ۱. شماتیکی از مکانیزم پاسخ‌دهی نانورادهای ZnO [6]

این فرایند منجر به شکل‌گیری یک ناحیه‌ی تخلیه در نزدیکی سطح شده و در نتیجه یک پتانسیل سد داخلی ایجاد می‌شود. ایجاد تعداد زیادی یون‌های اکسیژن در سطح نانورادها، ارتفاع سد پتانسیل را افزایش داده و در نتیجه رسانندگی را کاهش می‌دهد. با تابش نور فرابنفش و جذب آن، جفت‌های الکترون-حفره شکل می‌گیرند و با عبور از ناحیه‌ی تهی در رسانندگی شرکت می‌کنند. در همان لحظه، حفره‌ها در اکسیداسیون اکسیژن شرکت کرده و در اثر فرایند بازترکیبی حفره و الکترون به دام افتاده به وسیله‌ی اکسیژن، مولکول گاز اکسیژن رها می‌شود (شکل ۱) و تعدادی از مولکول‌های اکسیژن آزاد شده مجدداً بر روی سطح جذب شده و الکترون‌های آزاد را کاهش می‌دهند و این فرایند ادامه پیدا می‌کند.



فرمول ۲

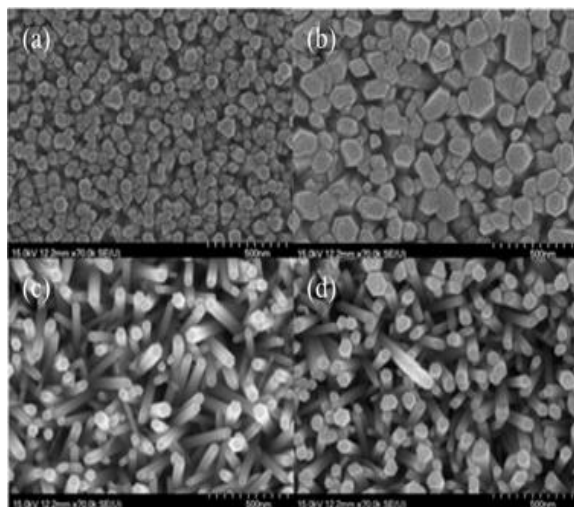
بعد از یک زمان مشخص، نرخ تولید جفت‌های الکترون-حفره و نرخ جذب مجدد اکسیژن ثابت شده و منجر به ایجاد جریان نوری می‌شود. همان‌طور که می‌دانیم فرایند جذب از فرایند دفع کندتر است، بنابراین در طول تابش UV، الکترون‌های موجود در اکسیژن‌های یونیزه شده، بازترکیب نمی‌شوند. در نتیجه برای انجام فرایند بازترکیبی با الکترون‌های آزاد اکسایتون مربوط، آماده می‌شوند. با جذب مجدد سطحی اکسیژن، جریان نوری به کندی به مقدار اولیه‌ی خود می‌رسد [6].

## ۲- سنتز نانورادهای اکسیدروی آلاییده شده با آهن

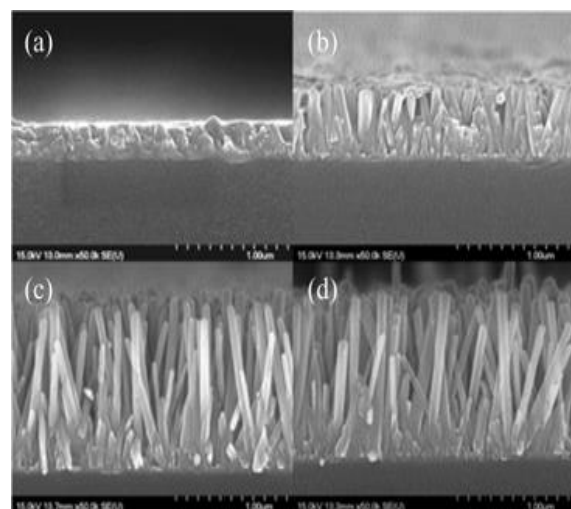
### ۲-۱- بررسی تأثیر دمای رشد

#### ۲-۱-۱- روش آزمایشگاهی

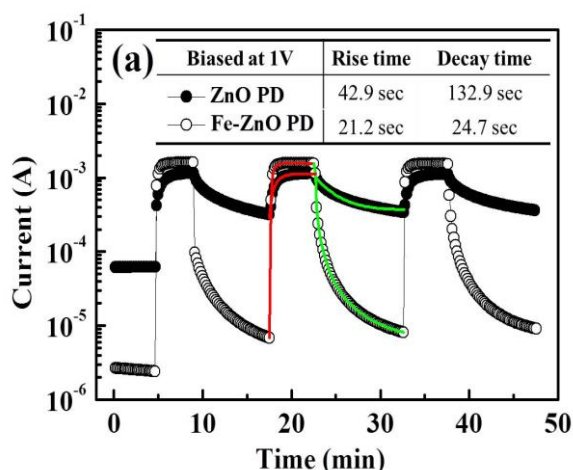
فرایند آماده سازی شامل دو قسمت است. بخش اول، لایه نشانی لایه‌ی سید بر روی زیرلایه شیشه‌ای و بخش دوم رشد نانورادهای اکسیدروی به روش هیدروترمال است. در این مرحله زیرلایه در 80mL از محلول آبی که شامل 25.75mM نیترات روی ۶ آبه ۹۹ درصد و 25mM هگزامین ۹۹ درصد و 0.25mM نیترات آهن ۹ آبه ۹۸/۴ درصد است، در دمای ۶۰-۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸ ساعت در دستگاه اتوکلاو غوطه‌ور شده است.



شکل ۲. نانورادهای اکسید آلاییده شده با آهن در دمای رشد (a) ۶۰، (b) ۷۰، (c) ۸۰ و (d) ۹۰ درجه سانتیگراد [7]



شکل ۳. نانورادهای اکسید آلاییده شده با آهن در دمای رشد (a) ۶۰، (b) ۷۰، (c) ۸۰ و (d) ۹۰ درجه سانتیگراد [7]



## ۲-۱-۲- نتیجه گیری

شکل ۲ عکس FE-SEM نانورادهای آلاییده شده با آهن در دماهای متفاوت را نشان می‌دهد، با توجه به شکل، با افزایش دمای رشد، چگالی نانورادهای منظم نیز کاهش می‌یابد ولی میانگین قطر نانورادها با افزایش دما، تغییر چشمگیری ندارد و تقریباً برابر با 50nm است.

با توجه به شکل ۳ که عکس سطح مقطعی FESEM نانورادهای اکسیدروی آلاییده شده با آهن (FZO) را نشان می‌دهد، طول نانورادها با افزایش دمای رشد افزایش می‌یابد و برای دماهای ۶۰، ۷۰، ۸۰ و ۹۰ درجه سانتیگراد، به ترتیب برابر با 1.25، 0.53، 0.27 و 1.26nm است.

پس می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش دمای رشد، چگالی نانورادهای منظم کاهش، طول نانورادها افزایش و قطر آنها تغییر چندانی نمی‌کند. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان گفت دمای ۸۰ و ۹۰ درجه سانتیگراد برای رشد نانورادهای اکسیدروی آلاییده شده با آهن مناسب است. در ادامه خواص الکتریکی نانورادهای FZO با دمای رشد ۸۰ درجه سانتیگراد و مقایسه آن با نانورادهای خالص ZnO بررسی شده است. شکل ۴، نمودار جریان-زمان نانورادهای ZnO و FZO را در شرایط تاریک و در شرایط تابش نور UV نشان می‌دهد، به طوری که ولتاژ اعمالی 1V است. زمان خیزش برای حسگرهای ZnO و FZO به ترتیب برابر با 42.9 و 21.2 ثانیه و زمان افت برای حسگرهای ZnO و FZO به ترتیب برابر با 132.9 و 24.7 ثانیه است. شکل ۴b نمودار جریان ولتاژ حسگرهای FZO را در شرایط تاریک و تابش نور UV تحت اعمال ولتاژ ۱ تا ۵ ولت نشان می‌دهد.

وقتی که برانگیختگی ناشی از UV متوقف شود، جریان نوری به آرامی کاهش می‌یابد. جاهای خالی اکسیژن که در سطح وجود دارد، به دلیل به دام انداختن حاملان بار، سرعت جمع‌آوری حاملان بار ناشی از تابش UV در الکتودها را کاهش می‌دهد و به تعویق می‌اندازد و با قطع شدن تابش UV، سبب بازترکیبی حاملان بار می‌شود. شکل ۴c پاسخ‌دهی حسگرهای UV مبتنی بر نانورادهای FZO را تحت بایاس 1-5V نشان می‌دهد. اگر طول موج نور فرودی برابر با 375nm باشد، تحت بایاس 1V، پاسخ‌دهی دیود تقریباً برابر است با 0.06A/W [7].

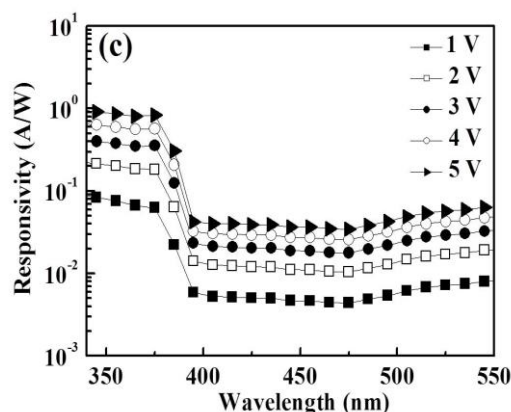
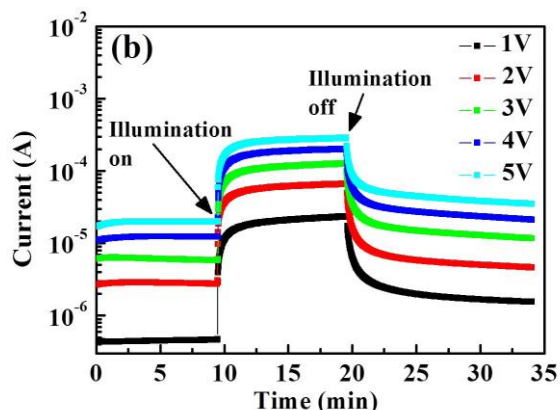
اتوکلاو و غوطه‌ور کردن زیرلایه در آن، اتوکلاو در آونی که از قبل دمای آن 93 درجه سانتیگراد تنظیم شده بود، به مدت 6h قرار می‌گیرد. پس از فرایند رشد، نمونه با آب DI شست و شوی داده می‌شود تا نمک‌های باقی‌مانده حذف شوند در پایان نیز در دمای 500 C به مدت 1h حرارت می‌بیند.

## ۲-۲-۲- نتیجه‌گیری

شکل ۵ عکس SEM نانورادهای آلاییده شده با آهن با غلظت‌های 0.8%، 1% و 3% را نشان می‌دهد. تغییرات ناشی از افزایش غلظت ناخالصی آهن، بسیار قابل توجه است. افزایش ناخالصی Fe باعث پر شدن فضای بین نانورادهای ZnO شده که این امر منجر به افزایش اتصالات درونی نانورادهای ZnO شده است. الگوی XRD متناظر با عکس‌های SEM فوق در شکل ۶ نشان داده شده است.

هیچ پیکی ناشی از ناخالصی، نیترات روی و HMTA در طیف مشاهده نشده است. همچنین می‌توان نتیجه گرفت که همه‌ی نانورادهای آلاییده شده با Fe با نسبت غلظت مولی متفاوت در راستای صفحه‌ی (002) رشد یافته‌اند و علاوه بر آن مشاهده شده است که شدت پیک متناظر با صفحه‌ی (002) با افزایش نسبت غلظت مولی، افزایش یافت. علاوه بر آن افزایش و تشدید پیک متناظر با صفحه‌ی (002) نیز نشان‌دهنده‌ی آن است که کیفیت کریستالی نانورادهای آلاییده شده با آهن، با افزایش غلظت ناخالصی آهن، بهبود می‌یابند.

شکل ۷ و شکل ۸ به ترتیب نمودارهای I-V و I-t نانورادهای FZO، با درصد ناخالصی 0.8%، 1% و 3% تحت تابش نور UV در حالت‌های ON/OFF را نشان می‌دهند. پاسخ‌دهی نوری ثبت‌شده نانورادهای FZO نشان داده‌اند که در وضعیت روشن (ON) با افزایش غلظت ناخالصی آهن، پاسخ‌دهی افزایش و در وضعیت خاموش پاسخ‌دهی کاهش می‌یابد. جریان نوری ناشی از تحریک و انتقال الکترون نوار ظرفیت به نوار رسانش است. بالاترین میزان پاسخ‌دهی نانورادهای آلاییده شده با آهن مربوط به نمونه‌ای با درصد ناخالصی 3.0% و کمینه مقدار مربوط به نمونه با درصد ناخالصی 0.8% است. دلیل پایین بودن میزان پاسخ‌دهی نمونه با درصد ناخالصی 0.8%، کم شدن تعداد حاملان بار (الکترون‌ها) می‌باشد. افزایش غلظت ناخالصی، غلظت حاملان بار را افزایش می‌دهد زیرا الکترون‌های ظرفیت آهن بیشتر از روی است [9].



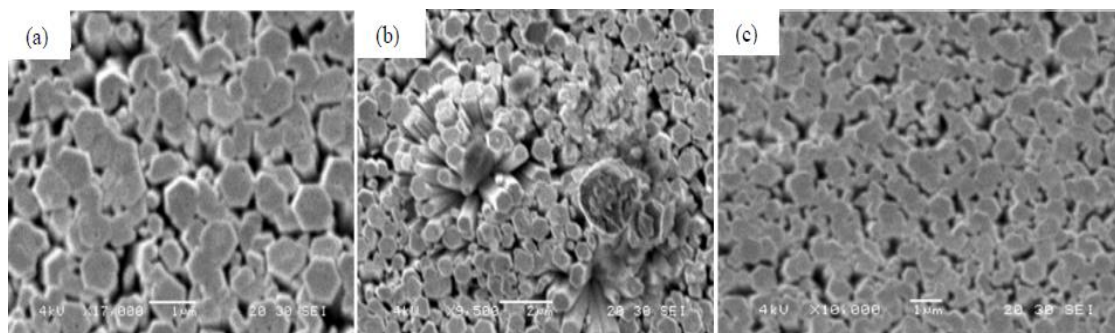
شکل ۴. (a) نمودار (I-t) حسگرهای مبتنی بر ZnO و FZO در شرایط تاریک و تابش UV تحت ولتاژ 1V. (b) نمودار (I-t) حسگرهای FZO در شرایط تاریک و تابش نور UV تحت اعمال ولتاژ بایاس 1 تا 5 ولت (c) پاسخ‌دهی حسگرهای UV مبتنی بر FZO تحت ولتاژ 1-5V [8]

## ۲-۲- بررسی تأثیر غلظت ناخالصی آهن

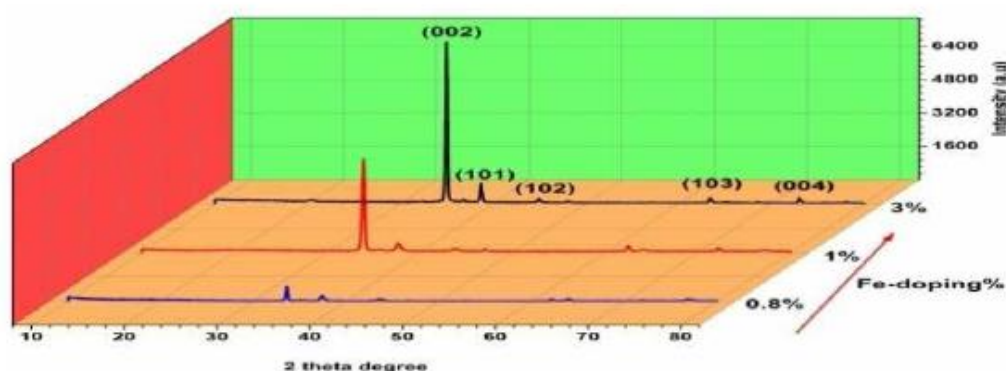
### ۲-۲-۱- روش آزمایشگاهی

در ابتدا با روش سل ژل لایه‌ی نازکی از اکسیدروی بر روی زیرلایه‌ی شیشه‌ای، لایه‌نشانی می‌شود. 0.5M از استات روی دو آبه را در ۲-متاکسی اتانول و مونواتانول آمین MEA (به عنوان پایدار کننده) حل می‌شود. نسبت MEA و استات روی دو آبه برابر است. فرایند لایه نشانی چرخشی به مدت 45s و با سرعت 3000rpm انجام می‌گیرد تا محلول کل زیرلایه را پوشش دهد. لایه‌ی مورد نظر در دمای 300 درجه سانتیگراد به مدت 15min حرارت دیده تا خشک شود. در نهایت لایه‌ی مورد نظر را در داخل کوره با دمای 400 C به مدت 1h قرار داده می‌شود.

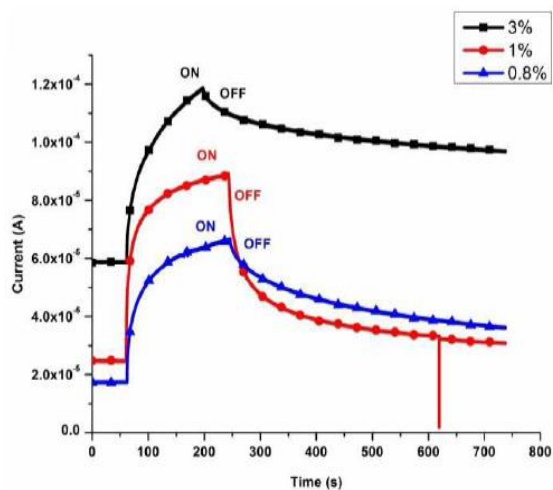
محلول رشد شامل 0.1M نیترات روی ۶ آبه، 0.1M هگزامین (HMTA)، کلرید آهن ۲ آبه با غلظت‌های 0.1، 0.01 و 0.001 M و آب DI (به عنوان حلال) است. پس از انتقال دادن محلول به



شکل ۵. عکس SEM نانورادهای ZnO آلیبد شده با آهن با درصد ناخالصی (a) 0.8%، (b) 1.0% و (c) 3.0% [9]

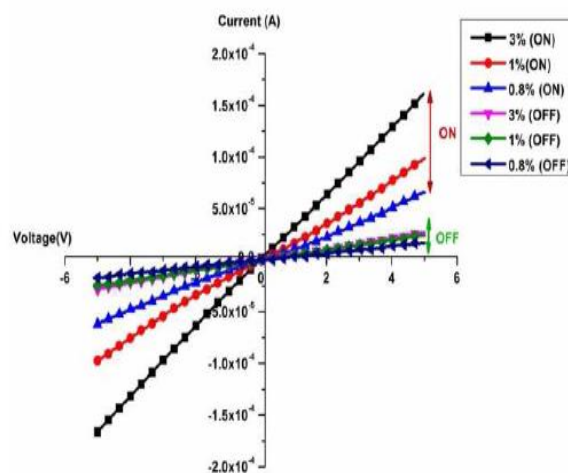


شکل ۶. الگوی XRD نانورادهای ZnO آلیبد شده با آهن با درصد ناخالصی (a) 0.8%، (b) 1.0% و (c) 3.0% [9]



شکل ۸. نمودار I-t نانورادهای ZnO آلیبد شده با آهن با درصد ناخالصی

(a) 0.8%، (b) 1.0% و (c) 3.0% [9]



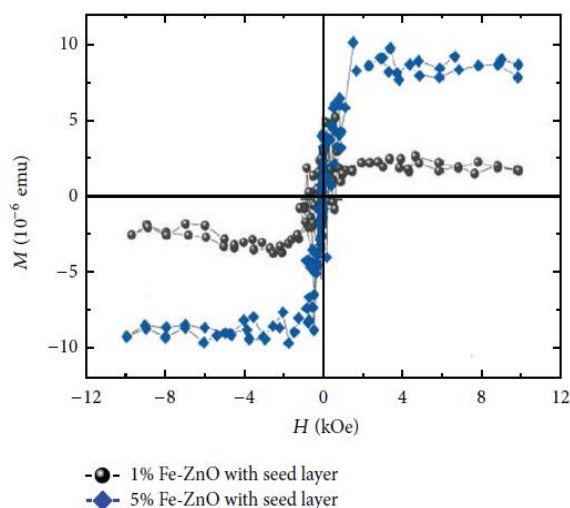
شکل ۷. نمودار I-V نانورادهای ZnO آلیبد شده با آهن با درصد ناخالصی

(a) 0.8%، (b) 1.0% و (c) 3.0% [9]

### ۳. نتیجه‌گیری و پیشنهادها

یکی از خصوصیات منحصر به فرد اکسیدروی که توجه محققان را به خود جلب کرده است، خاصیت فرو مغناطیسی آن می‌باشد که امروزه مکانیزم‌هایی جهت افزایش و هدفمند کردن این خاصیت در اکسیدروی نیز وجود دارد که همچنان در حال بحث است. در ابتدا برخی‌ها بر این باور بودند که خاصیت فرو مغناطیس ناشی از اوربیتال d خالی اتم روی می‌باشد که در واقع این نظریه رد شد؛ زیرا اوربیتال d روی کاملاً پر است. در حال حاضر محققین بر این باورند که فرو مغناطیس ZnO خالص بی تردید مربوط به نقص ناشی از کمبود اکسیژن است. روش‌ها و آزمایش‌های متعددی برای افزایش خاصیت مغناطیسی انجام شده که یکی از این روش‌ها استفاده از تابش نور UV است. خاصیت فرومغناطیس در نانورود اکسیدروی بسیار ناهمسانگرد است و باعث می‌شود که مغناطش در نزدیکی سطح نمونه قرار گیرد. این ناهمسانگردی فرو مغناطیسی ناشی از القای قطبش الکتریکی در امتداد راستای z ساختار کریستالی می‌باشد که شدیداً فرو مغناطیس را در همان راستای قطبش محدود می‌کند [10].

همچنین آزمایش‌هایی وجود دارد که نشان می‌دهند ناخالصی آهن هم به نوعی می‌تواند خاصیت فرو مغناطیسی اکسیدروی را افزایش دهد. در واقع جایگزین شدن اتم آهن در ساختار کریستالی ZnO باعث شده تا اکسیدروی در دمای اتاق خاصیت فرو مغناطیسی از خود نشان دهد به گونه‌ای که با افزایش غلظت ناخالصی آهن، اندازه مغناطش نیز افزایش می‌یابد، به طوری که Chan Oeurn Chey نشان داد وقتی که غلظت ناخالصی آهن از ۱ درصد به ۲ درصد افزایش یابد اندازه و بزرگی مغناطش از  $2.5 \mu\text{emu}$  به  $9.1 \mu\text{emu}$  افزایش می‌یابد که با توجه به نمودار M-H زیر قابل مشاهده می‌باشد که به منحنی hysteresis معروف می‌باشد [11].



۹. رفتار خاصیت فرو مغناطیسی اکسیدروی آلاییده شده با آهن در دمای اتاق [11]

آهن به واسطه‌ی داشتن الکترون بیشتر در نوار ظرفیت خود به نسبت اکسیدروی، پس از اضافه شدن به ساختار کریستالی

اکسیدروی باعث افزایش حاملان بار می‌شود و این امر جریان نوری حسگر و در نتیجه پاسخ‌دهی آن را افزایش می‌دهد. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان ادعا کرد ناخالصی آهن علاوه بر بهبود خواص الکتریکی نانوساختارهای اکسیدروی، خاصیت فرو مغناطیسی را هم افزایش می‌دهد. و همچنین فرایند سنتز و تهیه‌ی نانوساختارهای اکسیدروی آلاییده شده با آهن به نسبت سایر فلزات واسطه راحت‌تر و کم هزینه‌تر است. بنابراین بهینه‌سازی فرایند و پارمترهای سنتز و رشد، مخصوصاً غلظت ناخالصی آهن، می‌تواند سرآغازی برای کاربردهایی در زمینه‌های حسگرها، نانوالکترونیک، الکترونیک نوری و اسپینترونیک مانند دیودهای مبتنی بر اسپین، حسگرهای UV، ترانزیستورهای اسپینترونیک یا به عبارتی ترانزیستورهایی با حساسیت مغناطیسی، حافظه‌های غیر فرار و سوئیچ‌های نوری فوق سریع باشد [11].

### ۴. منابع

- [1] a. K. Singh, "Microwave Assisted Growth of ZnO Nanorods and Nanopolypods Nanostructure Thin Films for Gas and Explosives Sensing," *J. Nanoparticles*, vol. 2013, pp. 1-3, 2013.
- [2] A. Tiwari, "Growth of ZnO Nanowire and Its Application as UV Photodetector," *Dep. Phys. Astron. Natl. Inst. Technol. Rourkela*, pp. 8-12, 2014.
- [3] X. Feng, K. Zhu, A. J. Frank, C. a Grimes, and T. E. Mallouk, "Rapid Charge Transport in Dye-Sensitized Solar Cells Made from Vertically Aligned Single-Crystal Rutile TiO<sub>2</sub> Nanowires," *Angew. Chemie*, vol. 124, no. 11, pp. 2781-2784, Mar. 2012.
- [4] X. Zhao, B. Cai, Q. Tang, Y. Tong, and Y. Liu, "One-Dimensional Nanostructure Field-Effect Sensors for Gas Detection," *Sensors*, vol. 14, no. 8, pp. 13999-14020, Jul. 2014.
- [5] T. Zhai, X. Fang, M. Liao, X. Xu, H. Zeng, B. Yoshio, and D. Golberg, "A Comprehensive Review of One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructure Photodetectors," *Sensors*, vol. 9, no. 8, pp. 6504-6529, Aug. 2009.
- [6] S.-J. Chang, C.-W. Liu, C.-H. Hsiao, K.-Y. Lo, S.-J. Young, T.-H. Kao, K.-S. Tsai, and S.-L. Wu, "Noise Properties of Fe-ZnO Nanorod Ultraviolet Photodetectors," *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 25, no. 21, pp. 2089-2092, Nov. 2013.
- [7] C.-W. Liu, S. Chang, C. Hsiao, C. Liu, R. Huang, Y.-S. Lin, M.-C. Su, P.-H. Wang, and K.-Y. Lo, "Diluted Magnetic Nanosemiconductor: Fe-Doped ZnO Vertically Aligned Nanorod Arrays Grown by Hydrothermal Synthesis," *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 12, no. 4, pp. 650-652, Jul. 2013.
- [8] S.-J. Chang, C.-W. Liu, C.-H. Hsiao, K.-Y. Lo, S.-J.



- Young, T.-H. Kao, K.-S. Tsai, and S.-L. Wu, "Noise Properties of Fe-ZnO Nanorod Ultraviolet Photodetectors," *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 25, no. 21, p. 2091, Nov. 2013.
- [9] Q. Humayun and U. Hashim, "Morphological, Structural and UV Sensing Properties of Fe-Doped ZnO Nanorods," *Adv. Mater. Res.*, vol. 1109, pp. 200–204, Jun. 2015.
- [10] C.-F. Yu, S.-J. Sun, and H.-S. Hsu, "UV irradiations enhance anisotropy of ZnO nanorods in crystal growth and ferromagnetism," *Phys. Lett. A*, vol. 379, no. 3, pp. 211–213, Jan. 2015.
- [11] C. O. Chey, A. Masood, A. Riazanova, X. Liu, K. V. Rao, O. Nur, and M. Willander, "Synthesis of Fe-Doped ZnO Nanorods by Rapid Mixing Hydrothermal Method and Its Application for High Performance UV Photodetector," *J. Nanomater.*, vol. 2014, pp. 1–9, 2014.