

رفتار فوتولومینسانس و فروسرخ نانوالیاف ZnO آلیش شده با Al

سهیلا اوصالی، حمید اصفهانی^{۱*}، حمیدرضا کرمی^۲

^۱ دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد، دانشگاه بوعلی سینا همدان، همدان، ایران.

^۲ دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی برق، دانشگاه بوعلی سینا همدان، همدان، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۰۳/۰۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۰۹/۰۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۲/۱۷

چکیده اکسید روی (ZnO) به دلیل نیمه‌هادی بودن و دارا بودن شکاف انرژی پهن در صنایع مختلف از جمله نوری و الکترونیک مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این پژوهش نانوالیاف ZnO و آلیش شده با آلومینیوم (با نسبت Al/Zn برابر شش درصد وزنی) با استفاده از فرایند الکتروریسی و در ادامه پس از کلسینه شدن در دماهای مختلف (۲۵۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد) سنتز شدند. اثر آلیش بر ریزساختار، بلورشناسی، بنیان‌های مولکولی و رفتار فوتولومینسانس نانوالیاف ZnO به ترتیب به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و طیف سنج فوتولومینسانس (PL) بررسی شد. نتایج نشان داد که متوسط قطر نانوالیاف ZnO حاوی Al از ۱۳۱ به ۴۶۸ نانومتر پس از کلسینه شدن افزایش یافت. آنالیز XRD نشان داد که ZnO با ساختار هگزاگونال وورتزیت در هر دو نمونه تهیه شد و همچنین تایید کرد که اتم‌های Al در ساختار ZnO آلیش شده‌اند. مقایسه طیف FTIR نمونه‌ها نشان داد که آلیش Al باعث انتقال پیوند Zn-O به بسامدهای بیشتر و تشکیل پیوندهای قوی در شبکه ZnO شد. نتایج PL نشان داد که آلیش Al خواص نوری ZnO را بهبود بخشید، زیرا تشکیل عیوب ساختاری در اثر آلیش Al باعث ایجاد سطوح با انرژی کمتر برای نقل و انتقال الکترون از پهنه رسانش به پهنه ظرفیت می‌شود.

کلمات کلیدی: نیمه‌هادی، اکسیدروی، نانوالیاف، آلیش، الکتروریسی، فوتولومینسانس، مادون قرمز تبدیل فوریه.

Photoluminescence and IR Properties of Al doped ZnO Nanofibers

Soheila Osali¹, Hamid Esfahani^{1*}, Hamid Reza Karami²

¹Department of materials Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

² Department of Electrical Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran,

Abstract Zinc oxide (ZnO) is used widely in electrical and optical applications due to its wide band gap and also semiconductor properties. In the present study ZnO and Al doped (Al/Zn ratio equals to 6 wt.%) nanofibers (NFs) were synthesized by electrospinning method and post calcination at different temperatures 250, 300 and 400 °C. The effect of dopant on microstructure, crystallography, functional molecule groups, and photoluminescence behavior of ZnO NFs were studied by means of scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction pattern (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and photoluminescence spectroscopy (PL), respectively. Results showed that the average diameter of ZnO NFs was increased from 131 to 468 nm after calcination. XRD analysis indicated that the hexagonal wurtzite ZnO was formed in both samples. Also it confirmed that the Al dopant was incorporated into ZnO NFs. Comparison of FTIR spectra showed that the Al doping caused to shift the Zn-O band to higher frequencies and also construct the stronger bonds inside the ZnO lattice. PL results also revealed that the Al doping enhanced the optical properties. It is because that the point defects issued by Al doping create lower energy levels for transferring the electrons from conduction band to valence band.

Keywords: Semiconductor, Zinc Oxide, Nanofiber, Doping, Electrospinning, Photoluminescence, FTIR.

۱- مقدمه

ناحیه نور مرئی در طیف فوتولومینسانس (PL) می‌شود. هنگامی که انتقال از طریق حالت‌های نقص رخ می‌دهد، انتشار نور در ناحیه نور مرئی و در طول موج‌های مختلف قابل دیدن است. گزارش‌هایی از انتشار سبز، قرمز و آبی در ساختارهای اکسید روی منتشر شده است، با این حال شدت انتشار باید به قدری باشد تا برای کاربرد در دستگاه‌های مختلف قابل استفاده باشد. برای افزایش شدت انتشار از آلایش‌های مختلفی استفاده می‌شود [۱۴].

با توجه به ویژگی‌های ZnO، نانو ساختار اکسید روی سبب افزایش ظرفیت‌های کاربردی در مقایسه با حالت معمولی شده است. با وجود بیش از ده سال توسعه فناوری‌های ساخت نانومواد اکسید روی، رشد نانو ساختار AZO با استفاده از روشی ساده، ارزان و کنترل هم‌زمان چندین خواص اکسید روی مانند شکل، اندازه، خلوص فاز، همگن بودن و مقدار ماده آلایش مساله‌ای است که هم‌چنان نیازمند تحقیقات بیشتر است. از این رو و با توجه به اهمیت کاربرد چنین ساختارهایی در قطعات الکترونیکی، در این مقاله از روش الکترورسی به منظور ساخت نانوالیاف ZnO آلایش شده به Al استفاده می‌شود و رفتار فروسرخ و فوتولومینسانس نانوالیاف اکسید روی و اکسید روی آلاینده به شش درصد وزنی آلومینیوم مورد مطالعه و بررسی قرار می‌گیرد. نتایج این تحقیق زمینه لازم برای استفاده از نانوالیاف AZO در اجزای سلول‌های خورشیدی که نیازمند مواد شفاف و نیمه‌هادی هستند را فراهم می‌سازد.

۲- روش تحقیق

برای تهیه محلول الکترورسی، مقدار معینی از استات روی دو آبه ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ، مرک، کد: ۱۰۸۸۰۲) و نیترات آلومینیوم نه آبه ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ، مرک، کد: ۱۰۱۰۶۳) با درصد‌های وزنی (Al/Zn) صفر و شش درصد در سه میلی-لیتر آب مقطر حل شدند. سه میلی‌لیتر اتانول (مرک، کد: ۱۰۰۹۸۳) نیز به عنوان حلال پلی‌وینیل‌پیرولیدون^۳ (PVP، $(C_6H_9NO)_n$ ، مرک، کد: ۱۰۷۴۴۳) مورد استفاده قرار گرفت. سپس هر دو محلول به یکدیگر اضافه شدند. جهت دستیابی

اکسید روی (ZnO) یکی از نیمه‌هادی‌های گروه II-IV است [۱] که به دلیل ویژگی‌های مطلوب در کاربردهای متنوع مانند محیط زیست، ذخیره‌سازی انرژی و زیست‌پزشکی [۲] فوتوکاتالیست‌ها [۳]، حسگرهای گازی [۴]، ساخت دیودها [۵] و سلول‌های خورشیدی [۶] استفاده می‌شود. این نیمه‌هادی به‌طور ذاتی نوع n است [۷] و اندازه‌گیری نوری نشان می‌دهد که انرژی شکاف انرژی بلور ZnO، 3.37 eV در دمای اتاق است [۸]. نتایج پژوهش‌های اخیر نشان می‌دهد که نقص‌های ذاتی مانند بین‌نشینی اتم روی (Zn_i) و جای خالی اکسیژن (V_O) منابع دهنده الکترون در ZnO هستند [۹].

خواص الکتریکی و نوری نیمه‌هادی‌ها را می‌توان از طریق وارد کردن مقدار ناچیزی از اتم‌های بیگانه موسوم به آلایش به داخل ساختار مواد تغییر داد. اضافه شدن این مواد به ساختار نیمه‌هادی‌ها می‌تواند غلظت حامل‌های بار را چندین برابر تغییر دهد [۹]. از عناصر گروه III مانند Al، Ga، In می‌توان به عنوان آلایش نوع n با تعداد الکترون‌های لایه ظرفیتی بیش‌تر در ساختار اکسید روی استفاده کرد که به جای اتم‌های روی نشسته و تولید الکترون آزاد دائمی در شبکه کند و سبب افزایش غلظت حامل‌ها تا حدود $10^{20} \text{ atom/cm}^3$ شود [۱۰]. آلومینیوم آلایش شده در اکسید روی (AZO) یکی از اکسیدهای هادی شفاف است که به‌تازگی به دلیل عدم سمیت، دمای رشد پایین، هزینه تولید کم و سازگاری بالا با انواع زیرلایه‌ها به‌طور گسترده مورد توجه قرار گرفته است. در حال حاضر بیش‌ترین تحقیقات صورت گرفته بر روی خواص نوری الکترونیک در ناحیه نور مرئی و فروسرخ انجام گرفته است [۱۱].

از میان روش‌های مختلف تولید نانوالیاف، روش الکترورسی به عنوان روشی ساده و کم‌هزینه برای ساخت نانوالیاف AZO پیشنهاد شده است. به‌طوری‌که به راحتی می‌توان با کنترل عامل‌های الکترورسی، ریخت‌شناسی و ساخت AZOها را اصلاح کرد [۱۲ و ۱۳].

نقص‌های موجود در مواد نانو ساختار موجب افزایش انتشار امواج فرابنفش^۱ (UV) و انتشار سطح عمیق^۲ DLE در

^۱ UltraViolet Waves^۲ Deep Level Emission^۳ Polyvinylpyrrolidone

دمای 600°C و با سرعت گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در فشار محیط بررسی شد. فازشناسی نانوالیاف با استفاده از نرم-افزار Philips Xpert-MPD با استفاده از تابش $\text{K}\alpha$ مس، انجام گرفت. طیف تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) توسط دستگاه طیفسنج Bruker مدل Alpha به کمک پودر KBr تعیین شد و خواص نوری نانوالیاف با استفاده از طیف فوتولومینسانس (PL) در دمای اتاق توسط لامپ زنون با طول موج تحریک 325 nm توسط دستگاه لومینسانس مدل Perkin-Elmer بررسی شد.

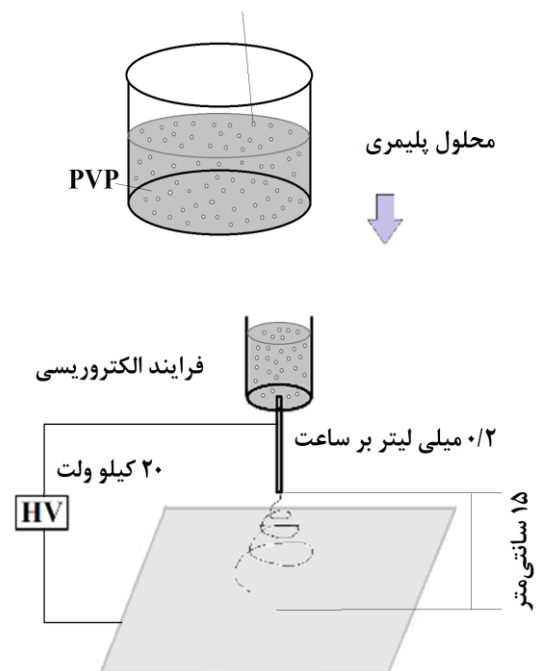
۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز حرارتی هم‌زمان

با توجه به اینکه هدف، تهیه نانوالیاف اکسید روی خالص و عاری از هرگونه ناخالصی آلی است، دمای مناسب برای کلسینه کردن زمینه PVP با استفاده از آزمون حرارتی هم-زمان STA تخمین زده شد. منحنی‌های مربوط به نتایج آنالیز حرارتی DTA-TG در شکل ۲ نشان داده شده است. مطابق شکل، در آنالیز TG عملیات حرارتی در گستره دمایی 250°C تا 600°C کاهش جرم محسوسی دیده می‌شود. اولین کاهش جرم در دمای 250°C به وقوع می‌پیوندد. پیک‌های گرمای دیده شده در دماهای 400°C تا 600°C که جرم از دست رفته بیشتری را نشان می‌دهند، مربوط به زنجیره‌های اصلی و فرعی موجود در PVP هستند. توجه به نرخ گرمایش در انتخاب صحیح دمای کلسیناسیون حائز اهمیت است. نرخ گرمایش در آزمون STA ده برابر آنچه که در کوره رخ می‌دهد است. پس تبخیر PVP در دمای کمتر از 300°C درجه سانتی‌گراد آغاز می‌شود. از این رو برای یافتن دمایی که تبخیر PVP آغاز شود و در ضمن طبق هدف این پژوهش ساختار الیاف حفظ شود، کلسینه کردن در دماهای 250°C ، 300°C و 400°C به مدت یک ساعت انجام شد.

به محلول گرانو کاملاً شفاف و همگن از هم‌زن مغناطیسی به مدت ۲۴ ساعت در دمای 40°C درجه سانتی‌گراد استفاده شد. برای تهیه نانوالیاف اکسید روی (OAZO) و اکسید روی آلایش شده با Al (6AZO) به روش الکتروروسی، محلول گرانو آماده شده در سرنگ ریخته شد. فاصله نازل تا صفحه جمع‌آوری‌کننده 15 cm ، سرعت تغذیه 0.2 mL/h ، ولتاژ اعمالی 20 kV در دما و رطوبت محیط اعمال شدند. طرح‌واره فرایند تولید نانوالیاف در شکل ۱ نشان داده شده است. به منظور تبدیل الیاف هیبریدی به اکسید روی بلورین، نانوالیاف تهیه شده به مدت ۲۴ ساعت داخل دسیکاتور قرار گرفته و سپس در دمای 110°C درجه سانتی‌گراد به مدت شش ساعت داخل آن خشک شدند و در پایان فرایند کلسینه شدن با سرعت گرمایش $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در دماهای 250°C ، 300°C و 400°C به مدت یک ساعت انجام شد.

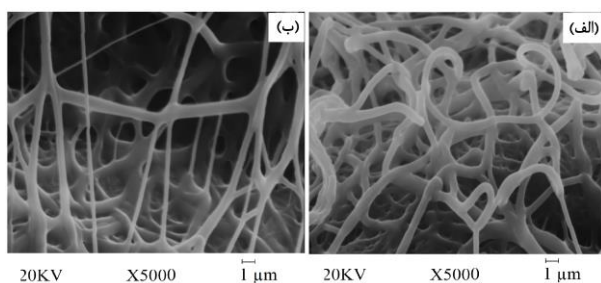
پیش ماده (استات روی و آلومینیوم)



شکل ۱. طرح‌واره فرایند تولید نانوالیاف ZnO و AZO.

ریخت‌شناسی سطح نانوالیاف با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) توسط دستگاه JEOL مدل JSM-840A انجام شد. آزمون حرارتی هم‌زمان STA توسط دستگاه Polymer Laboratories, STA-1640 در بوتله آلومینیومی تا

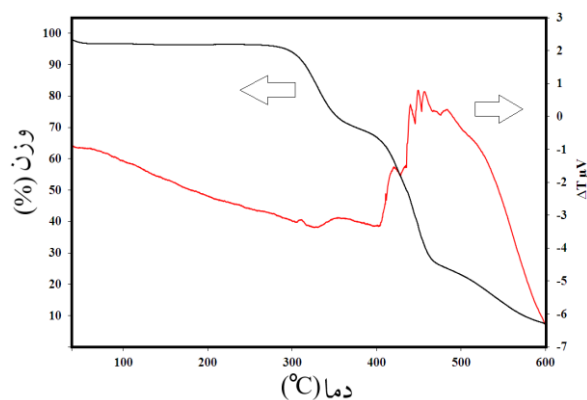
پس از تعیین دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای کلسینه کردن، نانوالیاف 0AZO و 6AZO الکتروریسی شده در کوره باکسی قرار گرفتند و سپس مورفولوژی ریخت-شناسی الیاف کلسینه شده توسط SEM مورد بررسی قرار گرفت. مطابق شکل ۴، قطر الیاف پس از انجام عملیات حرارتی بیش‌تر شده و برای نمونه‌های 0AZO و 6AZO به ترتیب ۴۶۸ nm و ۴۶۴ nm تخمین زده شد. همان‌طور که شکل ۴ نشان می‌دهد، علاوه بر تغییر متوسط قطر الیاف، شکل الیاف از حالت صاف و کشیده، به الیاف کوتاه‌تر و پیچ‌خورده تغییر شکل دادند.



شکل ۴: تصاویر SEM نانوالیاف نمونه‌های (الف) 0AZO، (ب) 6AZO پس از کلسینه کردن در دمای ۲۵۰ °C.

۳-۳- بنیان‌های مولکولی در نانوالیاف ZnO و AZO

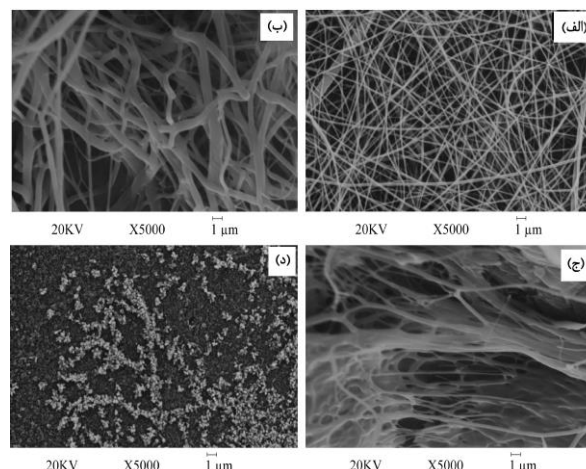
انتظار می‌رود با کلسینه کردن الیاف استات روی / PVP نانوالیاف ZnO با درجه خلوص بالا تشکیل شود. برای بررسی این موضوع ترکیب شیمیایی الیاف اولیه و نانوالیاف حاصل از کلسینه کردن با استفاده از آزمون طیف‌سنج فرسرخ تبدیل فوریه بر حسب شدت عبور تابش در محدوده ۴۰۰ تا cm^{-1} مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اینکه پیوندهای معدنی در بسامدهای بالاتر نسبت به پیوندهای آلی دچار ارتعاش می‌شوند، بازه بسامدی در cm^{-1} ۴۰۰-۶۰۰ مورد بررسی قرار گرفت تا مطالعات دقیق‌تری نسبت به اثر آرایش Al بر نانو الیاف ZnO انجام شود. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، آزمون طیف‌سنجی فرسرخ انجام شده بر روی نمونه‌های 0AZO و 6AZO قبل از کلسینه کردن مشخص کرد که پیکی مربوط به پیوند Zn-O وجود ندارد ولی پس از انجام عملیات حرارتی، در نمونه 0AZO پیک ارتعاشی در cm^{-1} ۴۷۳ دیده می‌شود که به پیوند Zn-O مربوط است. چنین رفتاری برای نمونه آرایش شده با Al نیز دیده شد، با این تفاوت که



شکل ۲. آزمون STA پلیمر PVP

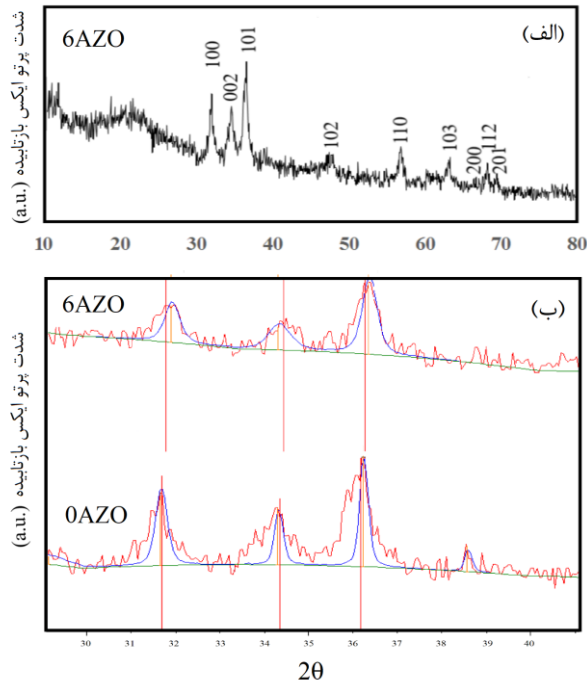
۲-۳- ریزساختار و مورفولوژی ریخت‌شناسی نانوالیاف AZO و ZnO

پس از انجام فرایند الکتروریسی و عملیات حرارتی در دماهای ۲۵۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ °C، تصاویر SEM (شکل ۳) از الیاف 0AZO در بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر تهیه شده و سپس میانگین قطر الیاف به کمک نرم‌افزار ImageJ محاسبه شدند. قطر الیاف 0AZO قبل از کلسینه شدن ۱۳۱ nm و پس از کلسینه شدن در دماهای ۲۵۰ و ۳۰۰ به ترتیب ۳۲۵ nm و ۳۲۰ تخمین زده شدند. مطابق شکل ۳-د، کلسینه کردن در دمای ۴۰۰ °C موجب شکسته شدن الیاف شد و دیگر اثری از الیاف پیوسته نبود. چنین رفتاری توسط دیگر پژوهشگران در خصوص محصولات الکتروریسی مشاهده و گزارش شده است [۱۵]. با خروج PVP، ساختار الیاف فرو می‌ریزد و ذرات نانو- میکرومتری ZnO به جای می‌ماند. با توجه به این که هدف این پژوهش، تولید نانوالیاف با شکل و قطر یکنواخت است، دمای ۲۵۰ °C به عنوان دمای کلسینه کردن انتخاب شد.



شکل ۳: تصاویر SEM نانوالیاف 0AZO (الف) قبل از انجام عملیات حرارتی، پس از انجام عملیات حرارتی در دماهای (ب) ۲۵۰ °C، (ج) ۳۰۰ °C و (د) ۴۰۰ °C.

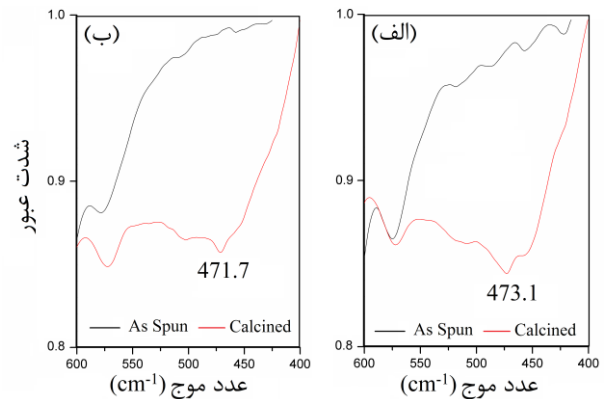
نتایج نشان داد که اندازه بلورک صفحه (۰۰۲) برای نانوالیاف 0AZO و 6AZO به ترتیب برابر ۴۲٫۲ و ۱۴ نانومتر است. پس می‌توان نتیجه گرفت که آلیاژ Al در ساختار نانو-الیاف ZnO موجب بهبود رفتار نوری آن خواهد شد [۱۴ و ۲۰].



شکل ۶. الگوی پراش پرتو ایکس (الف) 0AZO (ب) 6AZO پس از انجام فرایند کلسینه کردن.

محل‌های قرارگیری اتم‌های Al در سلول واحد ZnO در دو محل قابل تصور است. در شکل ۷ ساختار هگزاگونال وورتزیت نشان داده شده است. گوی‌های سفید نشان‌دهنده اتم‌های Zn و گوی‌های زرد رنگ نشان‌دهنده اتم‌های O هستند. با آلیاژ آلومینیوم، امکان قرارگیری یون‌های Al^{3+} به جای Zn^{2+} در ساختار هگزاگونال وجود دارد (Al_{Zn})، یا یون‌های Al^{3+} در محل‌های بین‌نشینی (Al_i) قرار می‌گیرند. از آنجا که شعاع اتمی Al (۰٫۰۵۴ nm) کوچکتر از شعاع اتمی Zn (۰٫۰۷۴ nm) است، با جانشینی Al به جای Zn کاهش حجم شبکه و اندازه بلورک و در نتیجه جابه‌جایی زوایای پراش پرتو X قابل توجیه است [۲۱].

پیک مربوط به پیوند Zn-O برای نمونه 6AZO در 471.7 cm^{-1} قابل دیدن است [۱۶-۱۸]. از این‌رو نتایج نشان می‌دهند کلسینه کردن موجب مستحکم شدن پیوند Zn-O می‌شود و در ضمن آلیاژ آلومینیوم باعث انتقال پیک به سمت بسامدهای بیشتر و تشکیل پیوندهای قوی در شبکه 6AZO می‌شود.



شکل ۵. طیف FTIR نانوالیاف کامپوزیتی استات روی PVP/پیش از کلسینه کردن و نانوالیاف پس از کلسینه کردن در دمای 250°C (الف) نمونه 0AZO (ب) نمونه 6AZO.

۳-۴- فازشناسی نانوالیاف ZnO و AZO

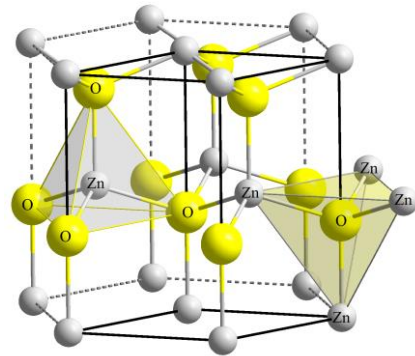
شکل ۶- الف الگوی پراش آزمون XRD از نمونه 6AZO را نشان می‌دهد و مشخص می‌سازد که ساختار بلوری نانوالیاف نهایی دارای تبلور بالا است. پیک‌های اندیس‌گذاری شده متناسب با صفحات بلوری بیانگر تطابق بالا با فاز بلوری وورتزیت اکسید روی با کارت استاندارد JCPDS شماره ۰۰-۰۳۶-۱۴۵۱ دارد. نتایج نشان می‌دهد که فاز ثانویه ناشی از جدایش Al و تشکیل اکسید آلومینیوم رخ نداده است. از این‌رو می‌توان نتیجه گرفت که فاز بلوری اکسید روی خالص است. به منظور بررسی اثر آلیاژ Al بر بلورشناسی نانو الیاف ZnO، محدوده زاویه پراش ۳۰ تا ۴۰ درجه در بزرگنمایی بیشتر مورد مطالعه قرار گرفت. با مقایسه دو الگوی XRD نمونه‌های 0AZO و 6AZO در شکل ۶- ب دیده شد با آلیاژ آلومینیوم، زوایای پراش صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) نیز جابه‌جا شده‌اند. با تغییر در زاویه پراش، عامل‌های بلورشناسی ZnO تغییر کرده است. به کمک رابطه شرر (رابطه ۱) اندازه بلورک-های نانوالیاف ZnO و AZO محاسبه شد [۱۹].

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{رابطه ۱})$$

مکانهای تتراهدرال را اشغال نموده اند و تمامی مکانهای اکتاهدرال خالی است، مکانهای فراوانی برای اکسید روی وجود خواهد داشت که عیوب ذاتی و Al آرایش شده در آنها قرار گیرند. مطابق شکل ۸، شدت پیکهای نمونه 0AZO بسیار ضعیف تر از نمونه 6AZO است. با افزودن Al^{3+} انتشار ناشی از عیوب افزایش می یابد و حالت های نقص در نمونه 6AZO انتشار رنگی بهتری نسبت به نمونه 0AZO نشان می دهد. پیک UV در طول موج های کوچکتر از ناحیه مرئی تشکیل می شود. پیک UV به تهییج الکترون از پهنه ظرفیت به پهنه رسانش مربوط می شود و فاصله بین انرژی این دو پهنه همان شکاف انرژی نوری است که به نشر نزدیک لبه^۱ (NBE) نامیده می شود [۲۰]. مطابق شکل با آرایش آلومینیوم، این پیک به سمت طول موج های بلندتر (منطقه نور مرئی) جابه جا می شود. با استفاده از رابطه ۲ شکاف انرژی نوری (E_g) در نانو-الیاف 0AZO و 6AZO قابل محاسبه است [۲۶]:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{رابطه ۲})$$

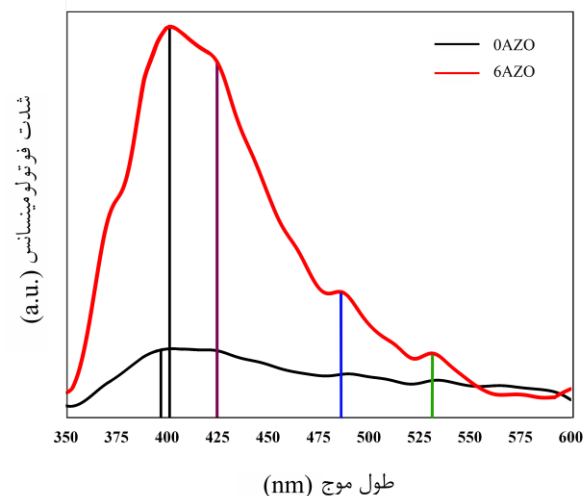
در این رابطه که h ثابت پلانک، c سرعت و λ طول موج نور مرئی است. طبق این رابطه انرژی پهنه ممنوع نوری برابر 3.11 eV و 3.06 eV به ترتیب برای 0AZO و 6AZO قابل محاسبه است. با توجه به شکل ۸، در طیف پیوندهای مختلفی در ناحیه مرئی وجود دارد که ناشی از عیوب مختلف در نانوالیاف 6AZO است. همانطور که دیده می شود Al جایگزین مکان های Zn شده و یا به صورت بین نشین وارد ساختار هگزاگونال می شود. در نتیجه چگالی عیوب در ساختار اکسید روی افزایش یافته و پیک های جدید و شدیدتری دیده می شود. طول موج 424 nm به انتشار نور بنفش در ناحیه نور مرئی اتم های Al بین نشین شده مربوط است. از این رو در طیف PL نمونه 0AZO این پیوند دیده نمی شود [۲۰]. پیک های مربوط به پهنه آبی و سبز در هر دو نمونه 0AZO و 6AZO به ترتیب در طول موج های حدود 487 nm و 530 nm دیده می شود. نشر پهنه آبی مربوط به عیوب روی شامل V_{Zn} و Zn_i است [۲۷ و ۲۸]. با جای گذاری طول موج مربوط به موقعیت هر پیک در رابطه ۲، می توان انرژی فوتون آن را



شکل ۷. طرحواره قرارگیری یون های Al به جای یون های Zn در ساختار هگزاگونال ورتزیت (با دریافت مجوز کپی رایت از [۲۲]).

۳-۵- بررسی رفتار فوتولومینسانس نانوالیاف ZnO و AZO

به منظور بررسی رفتار نوری نانوالیاف اکسید روی از آزمون فوتولومینسانس استفاده شد. نانوالیاف توسط منبع تهییج زنون با طول موج 325 nm برانگیخته شد و نشر حاصل از نمونه های ZnO و AZO در محدوده 350 nm تا 600 nm ، در دمای اتاق اندازه گیری شد (شکل ۸ ملاحظه شود).



شکل ۸. طیف فوتولومینسانس نانوالیاف 0AZO و 6AZO.

با اینکه شدت پیک های دو نمونه متفاوت است، ولی هر دو نمونه دو ناحیه نشر نور مرئی و فرابنفش را دارا هستند. این نواحی مربوط به حالت مقید تهییج ها و عیوب ذاتی هستند [۲۳ و ۲۴]. کاهش شدت انتشار PL در طول موج های بالاتر از 425 nm ناشی از عیوبی است که به عنوان خاموش کننده لومینسانس عمل می کنند و الکترون ها یا حفره ها را به دام می اندازند و مانع از نوترکیبی الکترون ها و حفره های حاصل از نور می شوند [۲۵]. با توجه به اینکه اکسید روی دارای ساختاری با شبکه فشرده است و اتم های اکسید روی نیمی از

¹ Near-Band-Edge emission

را تایید کردند. هم‌چنین طبق نتایج FTIR، آرایش آلومینیوم موجب قوی‌تر شدن پیوندهای موجود در شبکه Zn-O و انتقال آن به سطوح بالاتر انرژی Zn-O شد. مطابق نتایج PL با آرایش آلومینیوم، عیوب در شبکه هگزاگونال افزایش یافته و در نتیجه پیک‌های مربوط به انتشار در سطوح انرژی کمتر در محدوده مرئی دیده شد. ورود آلومینیوم به عنوان ناخالصی باعث نشر بنفش در طیف PL و کاهش شکاف انرژی می‌شود که سبب افزایش خواص نوری و الکترونیکی AZO شود. این رفتار موجب استفاده از AZO در کاربردهای مختلف الکترونوری خواهد شد.

مراجع

- Hua J, Wei Q, Du Y, Yuan X, Wang J, Zhao J, Li H. Controlling electron transfer from photoexcited quantum dots to Al doped ZnO nanoparticles with varied dopant concentration. *Chemical Physics Letters*. 2018 Jan 16;692:178-83.
- Krstulović N, Salamon K, Budimlija O, Kovač J, Dasović J, Umek P, Capan I. Parameters optimization for synthesis of Al-doped ZnO nanoparticles by laser ablation in water. *Applied Surface Science*. 2018 May 15;440:916-25.
- Ajala F, Hamrouni A, Houas A, Lachheb H, Megna B, Palmisano L, Parrino F. The influence of Al doping on the photocatalytic activity of nanostructured ZnO: The role of adsorbed water. *Applied Surface Science*. 2018 Jul 1;445:376-82.
- Cao F, Li C, Li M, Li H, Huang X, Yang B. Direct growth of Al-doped ZnO ultrathin nanosheets on electrode for ethanol gas sensor application. *Applied Surface Science*. 2018 Jul 31;447:173-81.
- Coşkun B, Mensah-Darkwa K, Soylu M, Al-Sehemi AG, Dere A, Al-Ghamdi A, Gupta RK, Yakuphanoglu F. Optoelectrical properties of Al/p-Si/Fe: N doped ZnO/Al diodes. *Thin Solid Films*. 2018 May 1;653:236-48.
- Tyona MD, Jambure SB, Lokhande CD, Banpurkar AG, Osuji RU, Ezema FI. Dye-sensitized solar cells based on Al-doped ZnO photoelectrodes sensitized with rhodamine. *Materials Letters*. 2018 Jun 1;220:281-4.
- Manzhi P, Alam MB, Kumari R, Krishna R, Singh RK, Srivastava R, Sinha OP. Li-doped ZnO nanostructures for the organic light emitting diode application. *Vacuum*. 2017 Dec 1;146:462-7.
- Ungula J, Dejene BF, Swart HC. Band gap engineering, enhanced morphology and photoluminescence of undoped, Ga and/or Al-doped ZnO nanoparticles by reflux precipitation method. *Journal of Luminescence*. 2018 Mar 1;195:54-60.
- Choi YS, Kang JW, Hwang DK, Park SJ. Recent advances in ZnO-based light-emitting diodes. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2009 Nov 10;57(1):26-41.
- Pearnton SJ, Norton DP, Ip K, Heo YW, Steiner T. Recent progress in processing and properties of ZnO. *Progress in materials science*. 2005 Mar 1;50(3):293-340.

محاسبه کرد. انرژی فوتون پیک‌های بنفش، آبی و سبز محاسبه و در جدول ۱ ارائه شده‌اند.

جدول ۱. محل پیک‌های PL و منبع ایجاد آن‌ها.

محل پیک‌ها (nm)	۳۹۸-۴۰۵	۴۲۴	۴۸۷	۵۳۰
منبع ایجاد پیک‌ها	NBE	Al _i	V _{Zn} و Zn _i	V _O
مقدار انرژی فوتون (eV)	۳٫۳-۱۱٫۰۶	۲٫۹۲	۲٫۵۴	۲٫۳۴
رنگ	-	بنفش	آبی	سبز

بدیهی است که در نمونه 6AZO مقادیر Zn بیش‌تری از ساختار خارج شده و V_{Zn} بیش‌تر شده است. این پهنه در نمونه 0AZO بسیار ضعیف است. با توجه به این که پیک مربوط به نشر سبز در نانوالیاف 0AZO ضعیف است، می‌توان تفسیر کرد که نانوالیاف حاصل دارای میزان کم‌تری از عیوب به صورت جای خالی اکسیژن است [۲۹]. با افزودن Al چگالی عیوب جای خالی اکسیژن و در نتیجه شدت پهنه نشر سبز افزایش یافته است. هم‌چنین وجود Al بین‌نشین در ساختار اکسید روی باعث افزایش چگالی عیوب O_v می‌شود. این امر منجر به گذار جاهای خالی اکسیژن یونیزه شده اضافی به پهنه ظرفیت می‌شود [۱۴].

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله اثر آرایش آلومینیوم بر رفتار فوتولومینسانس و IR و هم‌چنین ریزساختار در نانوالیاف ZnO مورد بررسی قرار گرفت. مطابق نتایج STA کلسینه کردن موجب حذف PVP و خالص شدن اکسید روی می‌شود. نتایج SEM نشان دادند که روش الکترونیسی، روشی مطمئن و قابل قبول برای تولید نانوالیاف ZnO با میانگین قطر حدود ۱۲۰ نانومتر است. نانوالیاف ساخته شده به روش الکترونیسی، شکلی یکنواخت و طویل دارند. با کلسینه کردن نانوالیاف نه تنها میانگین قطر الیاف افزایش یافت، بلکه مورفولوژی ریخت-شناسی آنها نیز تغییر یافت. نتایج XRD نشان داد که پس از کلسینه کردن آلومینیوم وارد ساختار ZnO شده است. الیاف به صورت تک‌فاز و شامل فاز پایدار اکسید روی وورتزیت هگزاگونال بودند. نتایج FTIR و XRD تشکیل ساختار ZnO

- photoluminescence properties of ZnO nanostructures. *Chemical physics letters*. 2004 Dec 1;399(4-6):522-6.
28. Niu W, Zhu H, Wang X, Ye J, Song F, Zhou J, Gu S, Shi Y, Xu Y, Zhang R. Identification of defect-related emissions in ZnO hybrid materials. *Applied Physics Letters*. 2015 Jul 13;107(2):021902.
 29. Kumar V, Ntwaeaborwa OM, Swart HC. Deep level defect correlated emission and Si diffusion in ZnO: Tb³⁺ thin films prepared by pulsed laser deposition. *Journal of colloid and interface science*. 2016 Mar 1;465:295-303.
 11. Wang KL, Xin YQ, Zhao JF, Song SM, Chen SC, Lu YB, Sun H. High transmittance in IR region of conductive ITO/AZO multilayers deposited by RF magnetron sputtering. *Ceramics International*. 2018 Apr 15;44(6):6769-74.
 12. Park M, Han SM. Enhancement in conductivity through Ga, Al dual doping of ZnO nanofibers. *Thin Solid Films*. 2015 Sep 1;590:307-10.
 13. Zhou B, Wu Y, Wu L, Zou K, Gai H. Effects of Al dopants on the microstructures and optical properties of ZnO nanofibers prepared by electrospinning. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2009 Feb 1;41(4):705-10.
 14. Sandeep KM, Bhat S, Dharmaprasanna SM. Structural, optical, and LED characteristics of ZnO and Al doped ZnO thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2017 May 1;104:36-44.
 15. Cetin SS, Uslu I, Aytimur A, Ozcelik S. Characterization of Mg doped ZnO nanocrystallites prepared via electrospinning. *Ceramics International*. 2012 Jul 1;38(5):4201-8.
 16. Wu L, Wu Y, Wei LÜ. Preparation of ZnO nanorods and optical characterizations. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2005 Jun 1;28(1):76-82.
 17. Zhang Y, Zhu F, Zhang J, Xia L. Converting layered zinc acetate nanobelts to one-dimensional structured ZnO nanoparticle aggregates and their photocatalytic activity. *Nanoscale Research Letters*. 2008 Jun;3(6):201.
 18. Birajdar SD, Alange RC, More SD, Murumkar VD, Jadhav KM. Sol-gel auto combustion synthesis, structural and magnetic properties of Mn doped ZnO nanoparticles. *Procedia Manufacturing*. 2018 Jan 1;20:174-80.
 19. Patterson AL. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical review*. 1939 Nov 15;56(10):978.
 20. Foreman JV, Everitt HO, Yang J, McNicholas T, Liu J. Effects of reabsorption and spatial trap distributions on the radiative quantum efficiencies of ZnO. *Physical Review B*. 2010 Mar 15;81(11):115318.
 21. Park Y, Cho K, Kim S. Thermoelectric characteristics of glass fibers coated with ZnO and Al-doped ZnO. *Materials Research Bulletin*. 2017 Dec 1;96:246-9.
 22. Samanta PK, Chaudhuri PR. Substrate effect on morphology and photoluminescence from ZnO monopods and bipods. *Frontiers of Optoelectronics in China*. 2011 Jun 1;4(2):130.
 23. Khan F, Baek SH, Kim JH. Influence of oxygen vacancies on surface charge potential and transportation properties of Al-doped ZnO nanostructures produced via atomic layer deposition. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017 Jun 30;709:819-28.
 24. Zhao M, Wang X, Cheng J, Zhang L, Jia J, Li X. Synthesis and ethanol sensing properties of Al-doped ZnO nanofibers. *Current Applied Physics*. 2013 Mar 1;13(2):403-7.
 25. Nohara A, Takeshita S, Iso Y, Isobe T. Solvothermal synthesis of YBO₃: Ce³⁺, Tb³⁺ nanophosphor: influence of B/(Y+ Ce+ Tb) ratio on particle size and photoluminescence intensity. *Journal of materials science*. 2016 Apr 1;51(7):3311-7.
 26. Yuliah Y, Bahtiar A, Fitriawati, Siregar RE. The optical band gap investigation of PVP-capped ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel method. In AIP Conference Proceedings 2016 Feb 24 (Vol. 1712, No. 1, p. 050018). AIP Publishing.
 27. Zhao D, Andrezza C, Andrezza P, Ma J, Liu Y, Shen D. Temperature-dependent growth mode and