

سنتر و بررسی خواص اپتیکی از لایه اکسید آلومینیم آندیک نانومتخلخل جاسازی شده با یون‌های ساماریم: اثر زمان و ولتاژ آندایزینگ بر خواص اپتیکی

علی خلیلیان گورتانی*، مجید جعفری و سید علی حسن زاده تبریزی

مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، اصفهان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۰۸/۱۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۱۰/۱۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۱۱/۰۲

چکیده

هدف از این پژوهش، تولید لایه‌های اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل به دو روش آندایزینگ نرم و نرم-سخت و مقایسه خواص اپتیکی از این لایه‌ها است. همچنین بررسی پارامترهای آندایزینگ (زمان و ولتاژ) بر خواص اپتیکی از این لایه‌ها و در نهایت جاسازی یون‌های ساماریم در این لایه‌ها جهت بهبود خواص اپتیکی از این لایه‌ها است. جاسازی یون‌های ساماریم در این لایه‌ها به روش غوطه‌وری جاسازی انجام شد. در نهایت برای بررسی مورفولوژی، ترازهای انرژی و طول موج‌های گسیل از این لایه‌های اکسیدی به ترتیب از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) و یک طیف‌سنج فوتولومینسانس (PL) استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد که شدت فوتولومینسانس از لایه‌های اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل تهیه شده تحت شرایط آندایزینگ نرم-سخت از نرم بیشتر است. همچنین لایه تولید شده تحت ولتاژ ۱۲۰ ولت و زمان ۲ ساعت بیشترین شدت فوتولومینسانس را دارد و با جاسازی یون‌های ساماریم در این لایه‌ها طول موج گسیل و جذب به سمت طول موج‌های بلند (مرئی) نزدیک شدند.

واژه‌های کلیدی: لایه اکسید آلومینیم آندی، نانومتخلخل، ولتاژ آندایزینگ، زمان آندایزینگ، فوتولومینسانس، ساماریم.

۱- مقدمه

زمینه ذخیره اطلاعات در مقیاس کم است تا یک بیت اطلاعات در حجم‌های کوچک از مواد مغناطیسی قرار گیرد. از اینرو به نظر می‌رسد که آلومینای نانومتخلخل می‌تواند به عنوان ماده مناسب برای تحقیقات و ساخت نانو ساختارهای مغناطیسی استفاده شود. آرایه‌ای از نانوذرات مغناطیسی می‌تواند توسط انباشت الکتروشمیایی درون حفره‌های آلومینای آندی قرار گیرند. همچنین قالب‌های

با توجه به کاربردهای وسیع از ساختارهای نانوحفره‌ای خود نظم یافته در لایه‌های اکسید آلومینیم آندی در زمینه‌های مختلف از جمله: قالب‌ها، رسانه‌های ضبط کننده مغناطیسی، مواد ترموالکترونیکی، فتوکاتالیست‌ها و غیره توجه بسیاری از محققان را جلب نموده است [۱]. مهمترین پیشرفت در این

عهده‌دار مکاتبات: علی خلیلیان گورتانی

نشانی: اصفهان، نجف آباد، بلوار دانشگاه، دانشگاه آزاد اسلامی، صندوق پستی ۸۵۱۳۵-۵۱۷

تلفن: ۳۷۷۱۲۷۹۵-۰۳۱، دورنگار: ۳۷۷۱۲۷۹۵-۰۳۱، پست الکترونیکی: khalilianali@gmail.com

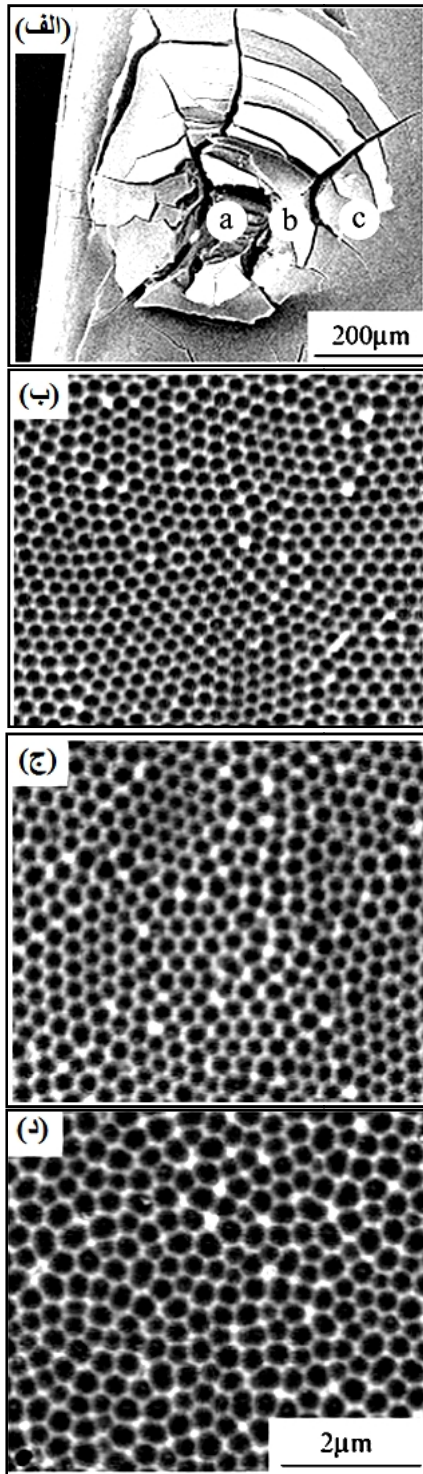
آلومینا متخلخل با قطرهای گوناگون توسط سیکل‌های متناوب از آندایزینگ نرم و سخت را بررسی کردند.

در کل روش‌های آندایزینگ به ۶ دسته تقسیم می‌شوند که عبارتند از: آندایزینگ نرم [۱۱]، آندایزینگ سخت [۱۲]، آندایزینگ نرم و سخت [۱۰]، آندایزینگ تک مرحله‌ای، آندایزینگ دو مرحله‌ای [۱۳] و آندایزینگ پالسی [۱۴]. به طور کلی، ساخت آرایه‌های اکسید آلومینیم خود نظم یافته، تحت عنوان آندایزینگ نرم (Mild Anodizing) MA شناخته شده است [۱۱]. این فرآیند نیاز به چند روز زمان و پدیده خود نظم یافته، تنها در محدود مشخصی رخ می‌دهد که به عنوان رژیم خود نظم یافته شناخته می‌شود [۱۵]. اما با توجه آهنگ رشد آهسته اکسید (مثال: $2-6 \mu\text{m h}^{-1}$)، فرآیند MA بر اساس روش ماسودا، تاکنون در فرآیندهای صنعتی استفاده نشده است. اما برای کاربردهای عملی، ساخت ساده و سریع از آرایه‌های اکسید آلومینیم خود نظم یافته با محدوده گسترده‌ای از اندازه حفره‌ها و فاصله‌های بین حفره‌های بیشتر مطلوب است [۱۶]. در فرآیندهای آندایزینگ نرم (MA)، آرایه‌های خود نظم یافته از نانو حفره‌های آلومینا را می‌توان در سه رژیم رشد به دست آورد: الف) اسید سولفوریک (H_2SO_4) در ۲۵ ولت برای فاصله بین حفره‌های D_{int} (inter-pore distances) برابر با ۶۳ نانومتر، ب) اسید اگزالیک ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) در ۴۰ ولت برای D_{int} برابر با ۱۰۰ نانومتر و ج) اسید فسفریک (H_3PO_4) در ۱۹۵ ولت برای D_{int} برابر با ۵۰۰ نانومتر [۱۷].

اما انو و همکاران [۱۸] نظم بسیار بالایی را در نقاطی که دیواره سدی تخریب شده و جریان بسیار بالایی از نمونه عبور کرده است را مشاهده کردند (مطابق شکل ۱). این گزارش موجب شد که نظم بهینه‌ای با توجه به اثر جریان بالا حاصل شود. با توجه به این اثر، چویی و همکاران توانستند با اسید سولفوریک در ولتاژ ۷۰ ولت و جریان بالای 200 mA/cm^2 آندایزینگ را انجام دهند، که این ولتاژ از ۲۵ ولت فاصله زیادی دارد. آنها این روش را آندایزینگ تحت جریان بالا نام نهادند. این روش، با کارهای بعدی به عنوان روش آندایزینگ

اکسید آلومینیم آندی نانو متخلخل بهترین بستر را برای رشد نانو ساختارها فراهم می‌کنند. مزیت عمده این قالب‌ها امکان کنترل قطر و طول حفره‌ها توسط پارامترهای آندایزینگ است. این امر باعث تولید نانو ساختارهایی با قطر، طول و نسبت طول به قطر (Aspect Ratio=AR) مورد نظر می‌شود [۲]. این لایه‌ها اغلب در صنعت و نانو تکنولوژی مانند اپتوالکترونیک، کریستال‌های فوتونیک، کاتالیست‌ها، سنسورها و غیره در مقیاس نانو به علت خواص فیزیکی شیمیایی مناسب آنها بسیار استفاده می‌شوند [۳]. این لایه‌ها در انتقال دارو، امکانات عیب شناسی پزشکی و همچنین در سلول‌های میکرو سوخت به عنوان لایه‌های نفوذ گاز و غشاهای تبادل پروتون استفاده می‌شوند [۴]. همچنین به علت خواص هندسی منحصر بفرد از این لایه‌ها محدوده وسیعی از کاربردها را در زمینه‌های دیودهای گسیل کننده نور، سلول‌های خورشیدی را بهبود دادند [۵].

روش‌های متعددی برای ساخت اکسید آلومینیم (آلومینا) نانو متخلخل مانند: فرآیند سل-ژل، هیدروترمال، روش آندایزینگ و غیره توسعه یافتند. نانو حفره‌های تولید شده با هر کدام از این روش‌ها، خواص منحصر بفرد خود را دارند و همچنین دارای محاسن و معایبی هستند، اما روش آندایزینگ، روش مناسبی برای تولید آلومینای نانو متخلخل منظم و همچنین فرآیندی قابل کنترل و هزینه کمتری نسبت به دیگر روش‌ها دارد. این فرآیند برای اولین بار در سال ۱۹۲۳، در مقیاس صنعتی استفاده شد، سپس به سرعت گسترش یافت و برای اولین بار در سال ۱۹۲۷، توسط گوور و اوبرین [۶] در الکترولیت اسید سولفوریک انجام شد. همچنین آلومینای آندی متخلخل برای اولین بار، در سال ۱۹۵۳ توسط کلر و همکاران [۷] توسط میکروسکوپ الکترونی مشخصه‌یابی شد. در سال ۱۹۹۵، ماسودا و فوکودا [۸] فرآیند آندایزینگ دو مرحله‌ای با حفره‌های بسیار منظم را توسعه دادند. در سال ۲۰۰۵، راجن درا و همکاران [۹] آندایزینگ سخت از آلومینیم و کاربردهای آنها در حسگرها را مورد بررسی قرار دادند. در سال ۲۰۱۱، نلانجان و همکاران [۱۰] ساخت لایه



شکل ۱: تصاویر SEM از، (الف) قسمت سوخته از نمونه، (ب) تصویر ناحیه A که بیشترین جریان را عبور داده، (ج) تصویر قسمت B و (د) تصویر قسمت C که کمترین جریان از آن عبور کرده است [۱۸].

سطحی، مکان‌هایی را برای جوانه‌زایی حفره‌های یکنواخت در مراحل اولیه در ولتاژهای بالای آندایزینگ فراهم می‌کند

سخت HA (Anodizing Hard) شناخته شد که اغلب در دماهای پایین ($0 < T < 5^{\circ}\text{C}$) انجام می‌شود. از مزایای این روش، افزایش سرعت ایجاد حفره‌ها است. بنابراین حفره‌ها در طول نمونه صاف‌تر رشد می‌کنند. از دیگر مزایای این روش تولید اکسید آلومینیم با حفره‌های منظم در فاصله شبکه‌ای گسترده می‌باشد. با استفاده از این روش پژوهشگران موفق شدند، نمونه‌های منظم از ولتاژ ۷۰ تا ۱۹۵ ولت را تولید کنند [۱۲]. اما این فرآیند در چهار دهه گذشته در توسعه مواد نانو ساختار به دلیل مشکلات در کنترل پارامترهای مهم ساختاری، مانند اندازه حفره، فاصله بین حفره‌ای و نسبت طول به قطر نانوحفره‌ها از لایه‌های اکسید آلومینیم مورد توجه زیادی قرار نگرفت [۱۶].

اما زمانی که فرآیند آندایزینگ در خارج از رژیم خود نظم یافته انجام شود، درجه نظم ساختار به شدت کاهش می‌یابد و این نیاز به ولتاژ کاربردی بالاتر از مقدار بهینه در فرآیند آندایزینگ در یک الکترولیت است که این همیشه منجر به شکست یا سوختن لایه اکسیدی، ناشی از جریان فاجعه بار الکتریکی در آندایزینگ سخت می‌شود که این باعث کاهش پتانسیل کاربردی برای اکسید آلومینیم نامتخلخل می‌شود و منجر به محدودیت استفاده از پتانسیل کاربردی در این فرآیند می‌شود. اما یک رژیم جدید خود نظم یافته از نانوحفره‌های اکسید آلومینیم آندی تولید شده در حین فرآیند آندایزینگ سخت از زیرلایه آلومینیم با استفاده از اسید اگزالیک و پتانسیل ۱۵۰-۱۰۰ ولت گزارش شده است که بیش از سه برابر ولتاژ (۴۰ ولت) مورد استفاده در آندایزینگ معمولی (آندایزینگ نرم) در اسید اگزالیک است. در این روش ابتدا یک لایه اکسید محافظ تحت شرایط آندایزینگ نرم (برای مثال، با اسید اگزالیک ۰/۳ مولار در ۴۰ ولت برای ۱۰-۵ دقیقه) بر زیرلایه آلومینیم ایجاد شده است. پس از آن، ولتاژ آندایزینگ را به آرامی با یک آهنگ (۰/۹-۰/۵ ولت بر ثانیه) به ولتاژ هدف (۱۵۰-۱۰۰ ولت) جهت آندایزینگ سخت افزایش یافته است. سپس آندایزینگ سخت تحت پتانسیل ثابت ادامه خواهد یافت. اعتقاد بر این است که لایه اکسید

یک فرآیند سه مرحله‌ای است. در مرحله اول، پدیده جذب که یک فوتون با انرژی اکسیژن E_{ex} (excitation energy) یا برانگیختگی توسط نمونه جذب شده است. سپس پدیده انتقال که یک الکترون به حالت بالاتر (نوار هدایت) انتقال و یک حفره در حالت پایین‌تر (نوار ظرفیت) ایجاد کرده است. در مرحله سوم پدیده گسیل اتفاق خواهد افتاد که الکترون و حفره در حالت برانگیخته به کمترین انرژی به آرامش رسیده است. در نهایت، جفت الکترون-حفره، باز ترکیب و یک فوتون با انرژی E_{em} (emission energy) پدید می‌آید. پایین‌تر از تراز انرژی اکسیژن اصلی گسیل کرده است [۲۰].

اما امروزه با توجه به افزایش علاقه به مواد لومینسانس برای صفحه نمایش‌های تخت و دستگاه‌های اپتو الکترونیک توجه محققان بسیاری را به توسعه مواد لومینسانس فعال شده توسط عناصر خاکی کمیاب در شکل لایه‌های نازک جذب نموده است. استفاده از یون‌های خاکی کمیاب در مواد با باند گپ گسترده مانند: ZnO یا Al_2O_3 ، به عنوان منابع لومینسانس پیشنهاد شدند [۲۱]. لومینسانس از یون‌های خاکی کمیاب عمدتاً وابسته به ترازهای انرژی الکترونیکی آنها است. همچنین آلومینیم و اکسید آلومینیم می‌تواند به عنوان یک ماده میزبان به شکل لایه نازک برای یون‌های خاکی کمیاب RE (Rare Earth) استفاده شود.

در این زمینه پژوهشگران بسیاری برای بهبود این خواص فعالیت کردند. بطوریکه در سال ۲۰۰۱، یان و همکاران [۲۲] طیف فتولومینسانس از مواد رنگزای آلی جاسازی شده در آلومینا متخلخل را گزارش کردند. در سال ۲۰۰۹، گاپوننکو و همکاران [۲۳] فتولومینسانس دمای اتاق از لایه‌های آلومینا آندیک متخلخل با جاسازی تکه‌های کوچک تریبیم و ایلرویم را گزارش کردند. در سال ۲۰۱۱، سانگ یی و همکاران [۲۴] سنتز و افزایش فتولومینسانس از آلومینای آندی متخلخل آذین شده با نانوذرات نقره را مورد بررسی قرار دادند که منجر به طول موج گسیل تقریباً بین ۶۵۰-۳۸۰ نانومتر شد. در سال ۲۰۱۳، سانگ ژانگ و همکاران [۲۵]

که این از حوادث فاجعه بار مانند جریان‌های موضعی از جریان الکترونیکی بالا و عیوب ایجاد شده توسط حفره‌های سطحی جلوگیری می‌کند [۱۶] و به این دلیل که ابتدا آندایزینگ نرم و بعد آندایزینگ سخت صورت گرفته است می‌توان این روش را آندایزینگ نرم-سخت نامید.

همچنین روش آندایزینگ سخت امکان به دست آوردن یک محدوده عریض‌تر از فاصله بین حفره‌ای را در رژیم حفره خود نظم یافته نسبت به لایه‌های اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل به دست آمده از آندایزینگ نرم را فراهم می‌کند [۱۹]. با توجه به این که در این روش ساختار هندسی حفره‌ها منظم‌تر و سرعت ایجاد حفره زیاد است. همچنین حفره‌ها در طول نمونه صاف‌تر رشد می‌کنند. بنابراین در این پژوهش از این روش برای ساخت لایه‌های اکسید آلومینیم نانومتخلخل استفاده شد.

یکی از روش‌هایی که می‌توان خواص اپتیکی مواد را مورد بررسی قرار داد، استفاده از طیف فتولومینسانس برای گسیل نور از مواد است. پدیده لومینسانس اولین بار در چین تقریباً ۲۰۰۰ سال پیش به عنوان بیولومینسانس از گیاهان و حیوانات ثبت شد. کشف سنگ بولوژین (Bolognian Stone) در ایتالیا در سال ۱۶۰۲ اولین شواهد ثبت شده از لومینسانس از یک ماده معدنی بود. سنگ برانگیخته شده توجه زیادی را در جوامع علمی به عنوان ساطع کننده نور در کاهش شدت در طی یک مدت زمان پس از قرار گرفتن در معرض آفتاب به خود جلب نمود. به طور کلی لومینسانس از طریق انتشار نور از باز ترکیب جفت الکترون-حفره در حالت‌های برانگیخته با استفاده از یک منبع انرژی اضافه بیان شده است. منابع معمول اکسیژن شامل: حرارت (ترمولومینسانس)، واکنش‌های شیمیایی (شیمی لومینسانس)، فرآیندهای زیستی (بیولومینسانس) و تابش الکترونی (کاتد لومینسانس) هستند. فتولومینسانس، مربوط به تابش باز ترکیب از جفت الکترون-حفره که توسط نور برانگیخته شده است [۲۰].

فتولومینسانس (Photo Luminescence) PL در نیمه‌هادی‌ها

تغییری در لحظه دو قطبی شدن در داخل پیکربندی $4f^n$ وجود ندارد. با این حال، انتقال‌های $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}$ از Ln^{3+} می‌تواند با توجه به این واقعیت که برهمکنش یون‌های Ln^{3+} با میدان بلوری یا با ارتعاشات شبکه می‌تواند با حالت‌های جفتی گوناگون در داخل حالت‌های $4f^n$ ترکیب شوند. در نتیجه، یون‌های Ln^{3+} نسبتاً ضرایب جذب ضعیفی را توسط اکسیژن مستقیم در داخل ترازهای $4f^n$ در دسته 10^{-21} cm^2 نشان می‌دهند. در مقابل انتقال‌های $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}$ ، انتقال‌های $4f^n \leftrightarrow 5d4f^{n-1}$ توسط قانون جفتی پذیرفته شده است و توسط پهنای باند اکسیژن/گسیل با بازده جذب نسبتاً بالا مشخص شده است. با این حال، پیکربندی‌های $5d4f^{n-1}$ از یون‌های Ln^{3+} (انرژی‌های $< 50,000 \text{ cm}^{-1}$ و $< 200 \text{ nm}$) جدا شده و در انرژی بالاتر نسبت به پیکربندی‌های $4f^n$ یون‌های Ln^{3+} واقع شده است، بجز برای Ce^{3+} ($\lambda < 300 \text{ nm}$)، Pr^{3+} و Tb^{3+} ($\lambda < 250 \text{ nm}$)، $> 32,000 \text{ cm}^{-1}$ انرژی‌های)، هر دو انتقال از $> 40,000 \text{ cm}^{-1}$ انرژی‌های). در انتقال‌های CT، هر دو انتقال از لیگاند به فلز و فلز به لیگاند متعلق به این نوع هستند. مانند انتقال‌های $4f^n \leftrightarrow 5d4f^{n-1}$ که توسط قانون انتخابی لاپورت پذیرفته شدند و توسط پهنای باند اکسیژن/گسیل مشخص شدند. در حال حاضر آنها بازده جذب نسبتاً بالایی در مقایسه با انتقال‌های $4f^n \leftrightarrow 5d4f^{n-1}$ دارند [۳۰].

اما در پدیده گسیل فوتولومینسانس (PL) از یون‌های خاکی کمیاب (RE)، در طبیعت پایدارترین حالت اکسیداسیون از یون‌های RE عمدتاً به صورت سه ظرفیتی با یک پیکربندی $4f^n$ است. همچنین می‌تواند در موارد جزئی از نمونه‌های دو ظرفیتی (به عنوان مثال، Eu^{2+} ، Sm^{2+} ، Tm^{2+} و Yb^{2+}) و چهار ظرفیتی (به عنوان مثال، Ce^{4+}) یافت شوند. بر این اساس، دو نوع متمایز از انواع فوتولومینسانس (PL) از یون‌های خاکی کمیاب که بستگی به ساختار الکترونیکی و حالت‌های ظرفیت آنها وجود دارند: الف) PL نوع خطی با انتقال‌ها از پیکربندی داخلی $4f^n \rightarrow 4f^n$ (ب) PL نوع بانندی با انتقال‌ها از بین پیکربندی $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ به طور کلی، تمام یون‌های Ln^{3+} به جز Ce^{3+} متعلق به نوع (الف)،

خواص اپتیکی و مغناطیسی از لایه‌های آلومینا آندیک متخلخل جاسازی شده با نانوسیم‌های کبالت را گزارش کردند. در سال ۲۰۱۵، ماسارد و همکاران [۲۶] ساخت نانوتانک‌های (Nanotanks) تیتانیا جاسازی شده در یک قالب آلومینا نانومتخلخل را توسعه دادند.

یون‌های خاکی کمیاب در ناحیه طیف مرئی و نزدیک به مادون قرمز قرار دارند و توسط الکترون‌های $4f$ تعیین می‌شوند که بخوبی توسط الکترون‌های خارجی ($5s$ و $5p$) احاطه و همپوشانی شدند. در نتیجه، برهمکنش بین الکترون‌های $4f$ و احاطه کننده‌های میانی، با هر دو میدان بلوری از میزبان و با فونون‌های شبکه بسیار ضعیف است [۲۷]. سه کاربرد مدرن خانگی از یون‌های لانتانید، تولید نور از لامپ فلورسنت، لامپ پرتو کاتدی در تلویزیون و مانیتور و صفحه نمایش پلاسما وجود دارد. در این کاربردها یون‌های لانتانید برای تبدیل تابش پراکنده به نور مرئی استفاده شدند [۲۸].

پیکربندی الکترونیکی این گروه، از یک پیکربندی حالت پایه از یک هسته زنون با اتم‌های خنثی $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6)$ الکترون بیرونی ($6s^2$) و یک عدد از الکترون‌های $4f$ تشکیل شده است. رایج‌ترین حالت اکسیداسیون آنها $+3$ است که در حال از دست دادن الکترون‌های $6s$ و یک الکترون از لایه $4f$ هستند و یون‌های La^{3+} تا Lu^{3+} شامل پیکربندی‌های الکترونیکی به شکل $[Xe] 4f^N$ ، با N‌های گوناگون از ۰ تا ۱۴ هستند [۲۷]. در کل پیکربندی‌های الکترونیکی اتمی عناصر لانتانیدها بصورت $(Xe) 4f^N 6s^2$ هستند [۲۹].

اما در پدیده انتقال انرژی در یون‌های خاکی کمیاب، انتقال‌های الکترونیکی بطور کلی به سه نوع تقسیم می‌شوند: الف) $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1} 5d$ (ب) $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}$ (ج) انتقال بار CT (Charge Transfer). انتقال‌های الکترونیکی از پیکربندی ضعیف داخلی $4f^n \leftrightarrow 4f^n$ توسط قانون انتخابی لاپورت (Laporte) ممنوع جفت (parity forbidden) هستند زیرا

در دمای صفر درجه سانتیگراد به مدت ۵ دقیقه در ۲۰ ولت الکتروپولیش شدند (شکل ۲-الف) [۳۱].

۲-۲-۲- آندایزینگ نمونه‌ها و حذف زیر لایه فلزی آلومینیم) و لایه سدی

در مرحله اول نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در دمای 17°C و ولتاژ ۴۰ ولت در یک سلول الکتروشیمیایی آندایز شدند [۳۲] و در مرحله دوم ولتاژ به آهستگی با یک آهنگ (۰/۵) ولت بر ثانیه تا ۱۲۰ ولت افزایش و سپس نمونه‌ها به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای 1°C آندایز شدند، (شکل ۲-ب). قسمت فلزی نمونه‌ها با محلول شامل کلرید مس (CuCl_2) با ۸ درصد HCl حذف شدند. سپس نمونه‌ها با آب بدون یون شسته شدند، (شکل ۲-ج). در مرحله بعدی لایه سدی تشکیل شده در حین فرآیند آندایزینگ، توسط محلول اسید فسفریک (H_3PO_4) ۰/۵ مولار به مدت یک ساعت حذف شده است [۶] و سپس نمونه‌ها با آب بدون یون شسته شدند (شکل ۲-د).

۲-۲-۳- جاسازی یون‌های ساماریم در لایه اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل (NAAO)

برای جاسازی یون‌های ساماریم (Sm^{3+}) در لایه اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل تولید شده، لایه اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل (Nanoporous Anodic Aluminium Oxide) NAAO تولید شده را در داخل محلول نیترات ساماریم ۶ آب به $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ با غلظت (۰/۷ مولار) به مدت ۵ ساعت به حالت غوطه‌وری قرار گرفت. سپس نمونه در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۷۰ خشک شد و در نهایت نمونه در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۱۲۰۰ به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر آرگون آنیل شده است (شکل ۲-ه).

۲-۳-۳- مشخصه‌یابی لایه‌های اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل

برای مشخصه‌یابی از انواع نمونه‌ها از یک میکروسکوپ

در حالی که یون‌های Ln^{2+} (به عنوان مثال، Eu^{2+} ، Sm^{2+} ، Yb^{2+} و Tm^{2+}) همراه با Ce^{3+} سه ظرفیتی به نوع دوم نسبت داده شدند [۳۰]. هدف از این پژوهش، تولید لایه‌های اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل به دوروش آندایزینگ نرم و نرم-سخت و مقایسه خواص اپتیکی آنها است. بررسی پارامترهای آندایزینگ (زمان و ولتاژ) بر خواص اپتیکی از این لایه‌ها و همچنین جاسازی یون‌های ساماریم در لایه‌های اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل و بررسی خواص اپتیکی آنها است.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد

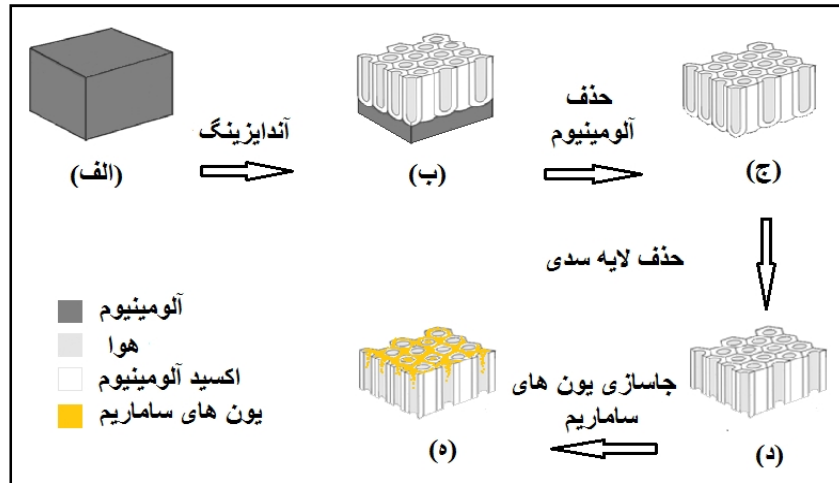
مواد مورد استفاده در این پژوهش، ورقه آلومینیم خالص (high purity (99.997%, Alfa Aesar, Karlsruhe, Germany)، اتانول ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)، نیترات ساماریم ۶ آب-ه (Sigma-Aldrich)، $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، کلرید مس (Sigma-Aldrich)، CuCl_2 ، اتانول ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)، اسید پرکلریک (HClO_4)، اسید اگزالیک ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)، اسید کلریدریک (HCl)، اسید فسفریک (H_3PO_4) و استیل استون ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)، باقیمانده مواد استفاده شده از شرکت مرک هستند.

۲-۲- دستگاه‌ها

۲-۲-۱- آماده‌سازی نمونه‌ها جهت تولید لایه‌های

اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل

برای تولید لایه‌های اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل، ابتدا نمونه‌هایی با (قطر ۱۲ میلی متر و ضخامت ۰/۲۳ میلی‌متر) از ورقه آلومینیم خالص بریده شدند. قبل از فرآیند آندایزینگ نمونه‌ها در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۵۰۰ به مدت ۲ ساعت آنیل شدند. سپس نمونه‌ها توسط دستگاه آلتراسونیک در محلول استون و اتانول تمیز و با آب بدون یون شسته شدند و در نهایت نمونه‌ها در مخلوطی از اتانول و اسید پرکلریک (HClO_4) با نسبت ۴ به ۱



شکل ۲: تصویر شتابانیک از مراحل سنتز لایه NAAO و لایه NAAO جاسازی شده با یون های Sm^{3+} .

ولت، جریان ابتدا افزایش و سپس کاهش و با گذشت زمان ثابت شده است. این افت و ثابت شدن جریان نشان دهنده صاف شدن سطح نمونه است.

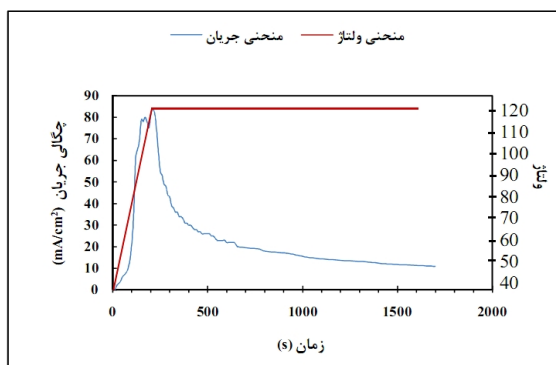
بعد از فرآیند الکتروپولیش نمونه ها آماده فرآیند آندایزینگ نرم هستند. همان گونه که قبلا ذکر شده است، برای جلوگیری از سوختن نمونه ها در جریان ها و ولتاژهای بالا، ابتدا نمونه ها باید در اسید اگزالیک 0.3 مولار در دمای $17^{\circ}C$ به مدت 10 دقیقه (آندایزینگ نرم) شوند تا یک لایه اکسید آلومینیم محافظ روی سطح آنها تشکیل شود. در شکل ۴ منحنی های جریان-زمان و ولتاژ-زمان از لایه اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل تولید شده نشان داده شده است. در این مرحله طبق نمودار زمان-ولتاژ، ابتدا ولتاژ با آهنگ 0.3 ولت بر ثانیه تا 40 ولت افزایش یافته است و در ادامه نمونه ها با ولتاژ ثابت 40 ولت آندایزینگ نرم شدند. همانطور که از نمودار جریان-زمان از نمونه آندایزینگ نرم شده در شکل ۴ مشخص است، در ابتدا با افزایش ولتاژ از صفر تا 40 ولت، میدان الکتریکی و در نتیجه جریان افزایش یافته است و به یک مقدار ماکزیمم رسیده است. سپس چگالی جریان به سرعت کاهش می یابد که این ناشی از رشد لایه سدی و تشکیل نانوحفره ها در سطح لایه سدی است. پس از آن بر اثر انحلال حفرات و رشد لایه اکسیدی جریان افزایش یافته است. سپس در پی افزایش، مجدداً به آرامی

الکترونی روبشی گسیل میسایل میدانی FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) مدل S-4160 برای بررسی مورفولوژی و یک طیف سنج فوتولومینسانس (PL) مدل (PerkinElmer-LS55 system) که تجهیز شده با یک لامپ زنون به عنوان منبع تابش برای تعیین ترازهای انرژی و طول موج های گسیل از لایه های اکسیدی استفاده شدند.

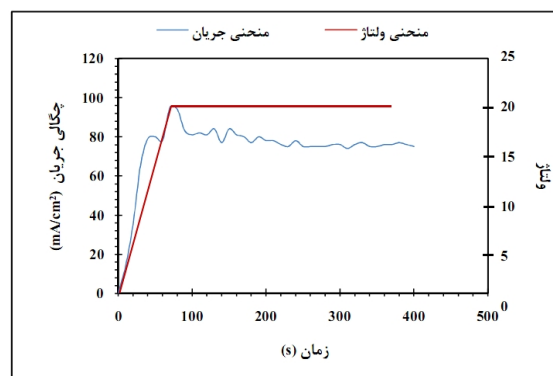
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی منحنی های جریان-زمان و ولتاژ-زمان در حین شکل گیری لایه های اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل

قبل از شروع فرآیند آندایزینگ سطح زیر لایه آلومینیم باید در محلول اتانول و پرکلریک ($HClO_4$) با نسبت حجمی 4 به 1 در دمای صفر درجه سانتیگراد به مدت 5 دقیقه در ولتاژ 20 ولت الکتروپولیش شود. منحنی های جریان-زمان و ولتاژ-زمان از فرآیند الکتروپولیش در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که از شکل مشاهده می شود، در نمودار زمان-ولتاژ (منحنی ضخیم)، در ابتدا ولتاژ با آهنگ 0.3 ولت بر ثانیه تا 20 ولت افزایش یافته است و در ادامه به مدت 5 دقیقه در ولتاژ 20 ولت ثابت باقیمانده است. طبق نمودار جریان-زمان (منحنی نازک) با افزایش ولتاژ تا 20



شکل ۵: منحنی‌های جریان-زمان و ولتاژ-زمان از لایه اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل تهیه شده تحت شرایط آندایزینگ نرم-سخت.

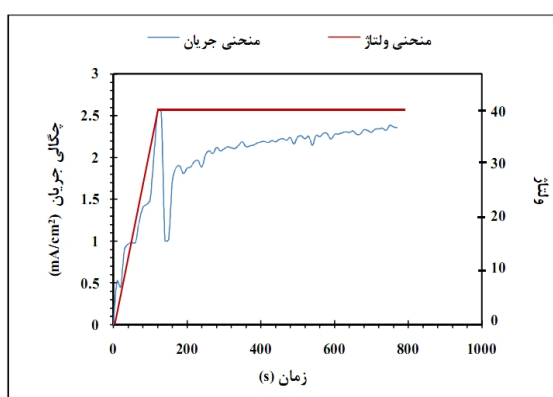


شکل ۳: منحنی‌های جریان-زمان و ولتاژ-زمان از زیرلایه آلومینیم الکتروپولیش شده.

در ابتدا با افزایش ولتاژ از ۴۰ تا ۱۲۰ ولت، جریان افزایش و سپس با گذشت زمان جریان به صورت نمایی کاهش یافته است. یک چنین رفتار غیرمعمول از گذر جریان برای آندایزینگ سخت را می‌توان به محدود شدن نفوذ یون‌ها در اکسیداسیون الکتروشیمیایی از آلومینیم در پایین حفره‌ها، در نتیجه رشد بسیار سریع ($70-50 \mu\text{m/h}^{-1}$) و یکنواخت از لایه، روی کل سطح نمونه توضیح داد. اعتقاد بر این است که جریان آندایزینگ عمدتاً به حرکت گونه‌های یونی (O^{2-} ، OH^- و Al^{3+}) از طریق لایه اکسیدی به پایین حفره‌ها مربوط می‌باشد. انتقال جرم از گونه‌های آنیونی حاوی اکسیژن از مخزن الکترولیت به فصل مشترک اکسید-فلز، تعیین کننده چگالی جریان در طول فرآیند آندایزینگ است. بنابراین، جریان یونی به تدریج در طول زمان به علت گسترش مسیر نفوذ طولانی آنیون‌ها به درون نانوحفره‌ها کاهش می‌یابد [۱۶].

۲-۳- بررسی مورفولوژی از لایه‌های اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل و لایه‌های جاسازی شده با یون‌های ساماریم

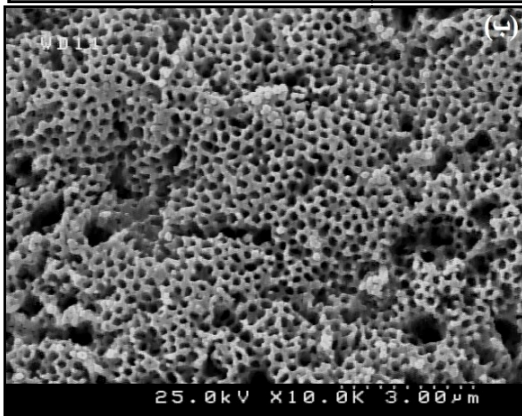
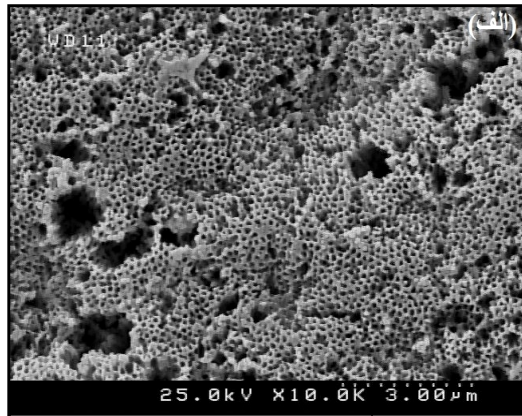
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) از لایه‌های اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل تهیه شده تحت شرایط آندایزینگ نرم و نرم-سخت در شکل ۶ نشان داده شدند. تصویر (FE-SEM) از سطح لایه



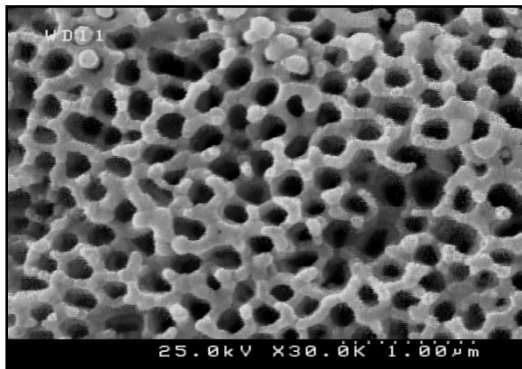
شکل ۴: منحنی‌های جریان-زمان و ولتاژ-زمان از لایه اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل تولید شده در اسید اگزالیک ۰/۳ مولار در دمای 12°C ، زمان ۱۰ دقیقه (آندایزینگ نرم).

جریان کاهش می‌یابد (رشد لایه اکسیدی) تا اینکه چگالی جریان به حالت پایدار و ثابت برسد (برابر شدن آهنگ انحلال حفره‌ها و رشد لایه اکسیدی).

بعد از فرآیند آندایزینگ نرم، نمونه‌ها آماده شروع فرآیند آندایزینگ سخت شدند. نمونه‌ها در اسید اگزالیک ۰/۳ مولار در دمای 1°C به مدت ۲ ساعت (آندایزینگ نرم-سخت) شدند. در شکل ۵ منحنی‌های جریان-زمان و ولتاژ-زمان از لایه‌های اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل تولید شده تحت آندایزینگ نرم-سخت نشان داده شده است. در اینجا طبق نمودار زمان-ولتاژ، ابتدا ولتاژ با آهنگ ۰/۴ ولت بر ثانیه از ۴۰ تا ۱۲۰ ولت افزایش یافته است و در ادامه نمونه با ولتاژ ثابت ۱۲۰ ولت آندایزینگ سخت شده است. همانطور که از نمودار جریان-زمان در شکل ۵ مشخص است،



شکل ۶: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) از نمونه‌ها تحت شرایط آندایزینگ، (الف) نرم، (ب) نرم-سخت.



شکل ۷: تصاویر (FE-SEM) از لایه NAAO جاسازی شده با یون‌های ساماریوم و آنیل شده در دمای ۱۲۰۰°C به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر آرگون.

$$P = (\pi/2\sqrt{3}) (D_p/D_{int})^2 \quad (1)$$

تقریباً در حدود ۵ درصد و برای آندایزینگ نرم تقریباً در حدود ۱۳ درصد به دست آمده است که این کاهش تخلخل

اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل تهیه شده در اسید اگزالیک ۰/۳ مولار در دمای ۱۷°C در ولتاژ ۴۰ ولت به مدت ۲ ساعت (آندایزینگ نرم) در شکل (۶-الف) نشان داده شده است. تصویر (FE-SEM) از سطح نمونه تحت شرایط آندایزینگ نرم-سخت در اسید اگزالیک ۰/۳ مولار در دمای ۱°C در ولتاژ ۱۲۰ ولت به مدت ۲ ساعت در شکل (۶-ب) نشان داده شده است. همانطور که از تصاویر مشاهده می‌شود، مورفولوژی از آرایه نانوحفره‌ها تحت آندایزینگ سخت با ولتاژ ۱۲۰ ولت به مدت ۲ ساعت نسبت آندایزینگ نرم تحت ولتاژ ۴۰ ولت به مدت ۲ ساعت نظم بیشتری دارد. این به علت میدان الکتریکی بالا ایجاد شده توسط افزایش ولتاژ کاربرد است. این افزایش میدان باعث افزایش جهت‌گیری منظم تری در رشد حفره‌ها شده است ولی تحت آندایزینگ نرم (۴۰ ولت) قدرت میدان کاهش و در نتیجه با گذشت زمان نظم حفرات کاهش یافته است.

همچنین، با توجه به این که فاصله بین حفره‌های D_{int} (inter-pore distances) و قطر حفره D_p (pore diameter) یک رابطه خطی با ولتاژ آندایزینگ دارند، با افزایش پتانسیل آندایزینگ تا ۱۲۰ ولت، شکل (۶-ب)، فاصله بین حفره‌ای و قطر حفره‌ها افزایش یافته است [۶]. همچنین افزایش ولتاژ منجر به افزایش چگالی جریان و در نتیجه افزایش انحلال دیواره حفره‌ها و افزایش قطر حفره‌ها شده است. با توجه به شکل (۶-الف و ب)، قطر حفره‌ها، فاصله بین حفره‌ای (D_{int}) و ضخامت دیواره‌ها برای نمونه‌های تولید شده تحت شرایط آندایزینگ نرم به ترتیب در حدود ۴۲، ۱۰۸ و ۳۳ nm و تحت شرایط آندایزینگ نرم-سخت به ترتیب در حدود ۶۳، ۲۵۶ و ۹۶ nm به دست آمدند.

تخلخل (P) از لایه‌های اکسید آلومینیم آندی را می‌توان با استفاده از رابطه ۱ با فرض یک آرایه شش ضلعی ایده‌آل از حفره‌ها به دست آورد.

که در آن D_p و D_{int} به ترتیب قطر حفره و فاصله بین حفره‌ای (اندازه سلول) هستند [۱۶]. تخلخل (P) از لایه‌های اکسید آلومینیم آندی خود نظم یافته توسط آندایزینگ نرم-سخت

موج‌های ۳۹۷ و ۴۳۳ نانومتر و یا رادیکال‌های آزاد از مراکز مربوط به ناخالصی‌های کربن (با توجه به اسید آگرایک $H_2C_2O_4$ مصرف شده به عنوان الکترولیت) می‌باشند [۳۲]. ناخالصی‌های کربن یک طول موج گسیل در ۴۸۰ نانومتر را نشان می‌دهند. برای بوجود آوردن مراکز رنگ در جاهای خالی اکسیژن (V_O) دو پیک گسیل پیشنهاد شدند: یک پیک با انرژی بالا در تقریباً ۴۰۰ نانومتر که مربوط به مراکز $F^+ (V_O)$ تک یونیزه است و یک پیک با انرژی کم در F^0 (جای خالی اکسیژن) که مربوط به مراکز F^0 (جای خالی اکسیژن) با دو الکترون به دام افتاده) که اشاره به جاهای ناخالصی کربن دارد [۳۳].

اما بطور کلی شدت طیف گسیل فوتولومینسانس از لایه‌های اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل تحت شرایط آندایزینگ نرم-سخت نسبت به آندایزینگ نرم افزایش یافته است. این افزایش شدت در طول موج‌های ۳۹۷ و ۴۳۳ نانومتر بیشتر قابل ملاحظه است. با توجه به تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) در شکل ۶، با افزایش ولتاژ، چگالی جریان افزایش یافته که این منجر به افزایش آهنگ رشد لایه اکسیدی ($70-50 \mu m h^{-1}$) در آندایزینگ نرم-سخت نسبت به آندایزینگ نرم ($2 \mu m h^{-1}$) شده است. این باعث افزایش ضخامت لایه اکسیدی در آندایزینگ سخت شده است [۱۶]. همچنین با افزایش ولتاژ فاصله بین حفره‌ای و قطر حفره‌ها افزایش می‌یابند که این منجر به کاهش تخلخل و چگالی حفره‌ها شده است. در نتیجه جاهای خالی اکسیژن یا مراکز F بیشتر افزایش یافته است و این منجر به افزایش شدت پیک فوتولومینسانس در طول موج‌های ۳۹۷، ۴۳۳ و ۴۸۰ نانومتر از لایه‌های اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل تهیه شده تحت آندایزینگ نرم-سخت شده است.

۳-۴- اثر ولتاژ آندایزینگ بر خواص فوتولومینسانس از لایه اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل

با توجه به اینکه آندایزینگ سخت در محدوده ۱۵۰-۱۱۰

منجر به بهبود خواص اپتیکی از این لایه‌ها تحت آندایزینگ نرم-سخت شده است.

تصویر FE-SEM از لایه‌های NAAO جاسازی شده با یون‌های ساماریم Sm^{3+} و آیل شده در دمای $1200^\circ C$ به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر آرگون در شکل ۷ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود یون‌های ساماریم جاسازی شده به صورت لایه‌ای سفید رنگ روی دیواره سلول‌ها قرار گرفته‌اند و در بعضی از نقاط روی سطح، یون‌های (Sm^{3+}) وارد حفرات شدند. همچنین یون‌های ساماریم هیچگونه تغییری بر مورفولوژی، قطر حفره‌ها، فاصله بین حفره‌ای، ضخامت لایه اکسیدی و دیگر پارامترهای هندسی از لایه‌های اکسیدی نانومتخلخل ایجاد نکرده‌اند.

همانطور که قبلاً ذکر شد قطر حفرات از لایه‌های سنتز شده تحت شرایط آندایزینگ نرم-سخت نسبت به نرم بیشتر است و این بزرگی قطر حفرات منجر می‌شود که یون‌های ساماریم راحت‌تر بتوانند در سطح و داخل حفرات نفوذ کنند و یک لایه چسبنده و تقریباً یکنواختی را روی سطح لایه‌های NAAO تشکیل دهند. همچنین شدت فوتولومینسانس از این لایه‌ها نسبت به لایه‌های سنتز شده تحت شرایط آندایزینگ نرم بیشتر است.

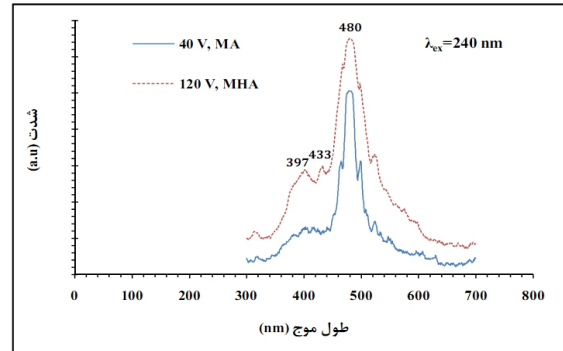
۳-۳- بررسی خواص فوتولومینسانس از لایه‌های اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل تهیه شده تحت شرایط آندایزینگ نرم و نرم-سخت

در شکل ۸ طیف‌های گسیل فوتولومینسانس از لایه‌های اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل تهیه شده در اسید آگرایک $0.3/3$ مولار در ولتاژ ۴۰ ولت به مدت ۲ ساعت آندایزینگ نرم (Mild Anodization) MA و آندایزینگ نرم-سخت (Mild-Hard Anodization) M-HA در ولتاژ ۱۲۰ نشان داده شدند. همانطور که از شکل ۸ مشاهده می‌شود در هر دو نمونه ۳ پیک به ترتیب در ۳۹۷، ۴۳۳ و ۴۸۰ نانومتر ظاهر شدند. این پیک‌ها احتمالاً به علت مراکز عیوب که مربوط به جای خالی اکسیژن (مراکز F) در طول

نتیجه تخلخل و چگالی حفره‌ها افزایش یافتند که این منجر به کاهش مراکز F و در نتیجه کاهش شدت طیف‌های گسیل فوتولومینسانس (PL) از نمونه‌ها شده است. همچنین تحقیقات نشان دادند که نظم آرایه قطر حفره‌ها از لایه‌های اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل تولید شده تحت شرایط آندایزینگ نرم-سخت در ولتاژ ۱۱۰ ولت کاهش شده است. اما به محض افزایش ولتاژ آندایزینگ به بالاتر از ۱۱۰ ولت، نظم قطر حفره‌ها افزایش شده است بطوریکه در ۱۲۰ ولت نظم آرایه قطر حفره‌ها به بیشترین مقدار خود رسیده است. اما با افزایش بیشتر ولتاژ آندایزینگ از ۱۳۰ تا ۱۵۰ ولت، نظم آرایه قطر حفره‌ها از لایه‌های اکسید آلومینیم آندی کاهش شده است [۱۶]. در مجموع با افزایش ولتاژ از ۱۲۰ به ۱۵۰ ولت، نظم قطر حفره‌ها کاهش و همچنین قطر حفره‌ها افزایش یافتند که با توجه به معادله تخلخل (P)، تخلخل افزایش شده است که این منجر به کاهش جاهای خالی اکسیژن و یا مراکز F شده است و در نتیجه شدت طیف گسیل فوتولومینسانس (PL) از این لایه‌ها کاهش شده است.

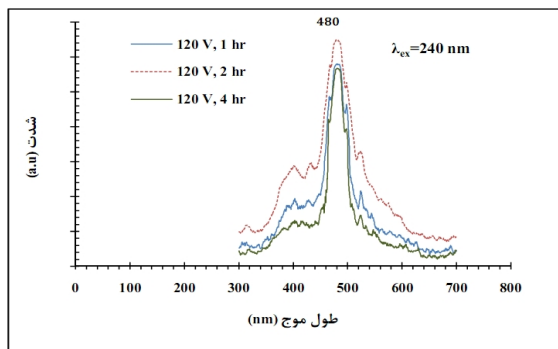
۳-۵- اثر زمان آندایزینگ بر خواص فوتولومینسانس از لایه اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل

به منظور بررسی اثر زمان آندایزینگ، ۳ نمونه در زمان‌های ۱، ۲ و ۴ ساعت در ولتاژ ۱۲۰ ولت DC آندایز شدند. طیف‌های گسیل فوتولومینسانس (PL) از لایه‌های اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل تهیه شده در ولتاژ ۱۲۰ ولت در زمان‌های مختلف در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان آندایزینگ تا ۲ ساعت، شدت طیف گسیل فوتولومینسانس (PL) از لایه‌های اکسید آلومینیم نانومتخلخل به حداکثر مقدار خود رسیده است. آندایزینگ، قطر حفره‌ها افزایش یافته است که این منجر به عریض شدن حفره‌ها شده است. همچنین مدت زمان آندایزینگ بر نظم ساختار اکسید آلومینیم آندی متخلخل و

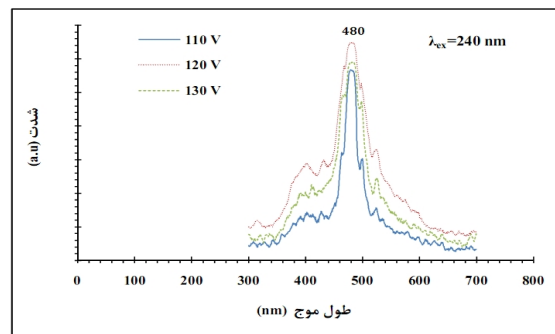


شکل ۸: طیف‌های گسیل فوتولومینسانس (PL) از لایه اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل تهیه شده در اسید اگزالیک ۰/۳ مولار تحت شرایط آندایزینگ نرم (MA) و نرم-سخت (MHA)، به مدت ۲ ساعت.

ولت انجام می‌گیرد، به منظور بررسی اثر ولتاژ آندایزینگ بر خواص فوتولومینسانس از نمونه‌ها، ۳ نمونه در ولتاژهای ۱۱۰، ۱۲۰، و ۱۳۰ ولت توسط ولتاژ DC در اگزالیک اسید ۰/۳ مولار به مدت ۲ ساعت آندایز شدند. تمام طیف‌های گسیل فوتولومینسانس (PL) از لایه‌های اکسید آلومینیم نانومتخلخل (NAAO) تشکیل شده در ولتاژهای مختلف آندایزینگ در شکل ۹ نشان داده شده است. همانطور که از شکل مشاهده می‌شود، با افزایش ولتاژ از ۱۱۰ به ۱۳۰ ولت، شدت طیف‌های گسیل فوتولومینسانس (PL) از لایه‌های اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل به یک حداکثر مقدار در ولتاژ ۱۲۰ ولت رسیده است و با افزایش ولتاژ از ۱۳۰ تا ۱۵۰ ولت شدت طیف‌های گسیل فوتولومینسانس (PL) از لایه‌های اکسید آلومینیم کاهش یافته است. همانطور که قبلاً ذکر شده است، تخلخل (P) از لایه‌های اکسید آلومینیم آندی با فاصله بین حفره‌ای و قطر حفره‌ها متناسب است. با افزایش ولتاژ تا ۱۲۰ ولت فاصله بین حفره‌ای افزایش یافته است که این منجر به کاهش تخلخل و چگالی حفره‌ها شده است و همچنین افزایش ولتاژ باعث افزایش ضخامت لایه اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل شده است. این موارد منجر به افزایش مراکز F (جاهای خالی اکسیژن) در لایه اکسیدی و در نتیجه افزایش شدت طیف‌های گسیل فوتولومینسانس (PL) شده است. اما با افزایش ولتاژ از ۱۳۰ تا ۱۵۰ ولت، قطر حفره‌ها به بیشترین مقدار خود افزایش می‌یابد و در

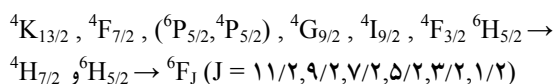


شکل ۱۰: طیف‌های گسیل فوتولومینسانس (PL) از لایه‌های اکسید آلومینیم نانومتخلخل تهیه شده در ولتاژ ثابت ۱۲۰ ولت در اسید اگزالیک در زمان‌های مختلف. طول موج تحریک ۲۴۰ نانومتر است.



شکل ۹: طیف‌های گسیل فوتولومینسانس (PL) از لایه‌های اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل تهیه شده در اسید اگزالیک ۰/۳ مولار به مدت ۲ ساعت با ولتاژهای مختلف.

یک سری گذرهای در پیکربندی داخلی 4F-4F از یون‌های Sm^{3+} به ترتیب ایجاد شدند:



که در شکل ۱۲ این گذرها بطور واضح نشان داده شده است. سپس این گذرها توسط جمعیت بعدی الکترون‌ها به حالت برانگیخته لومینسانس ${}^4G_{5/2}$ تنزل پیدا می‌کنند. همچنین آنها می‌توانند به گذرهای تابشی از حالت ${}^4G_{5/2}$ به حالت‌های ${}^6F_J (J = 11/2, 9/2, 7/2, 5/2, 3/2, 1/2)$ و ${}^6H_J (J = 15/2, 13/2, 11/2, 9/2, 7/2, 5/2, 3/2, 1/2)$ تنزل پیدا کنند [۳۳].

همچنین بر اثر تحریک لایه‌ها با طول موج ۴۰۰ نانومتر شدت پیک طیف فوتولومینسانس در طول موج ۶۰۱ نانومتر افزایش یافته است (شکل ۱۱). همانطور که از شکل مشاهده می‌شود بر اثر تحریک لایه‌های تهیه شده در این طول موج، چهار باند گسیل اصلی از گذرهای پیکربندی داخلی 4F-4F از یون‌های Sm^{3+} به وضوح قابل مشاهده است. این گذرها به ترتیب ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ (۵۵۶ nm) به رنگ سبز و ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (۶۰۱ nm) به رنگ نارنجی و ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (۶۴۷ nm) به رنگ نارنجی مایل به قرمز و ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (۷۰۹ nm) به رنگ قرمز هستند و یک پیک

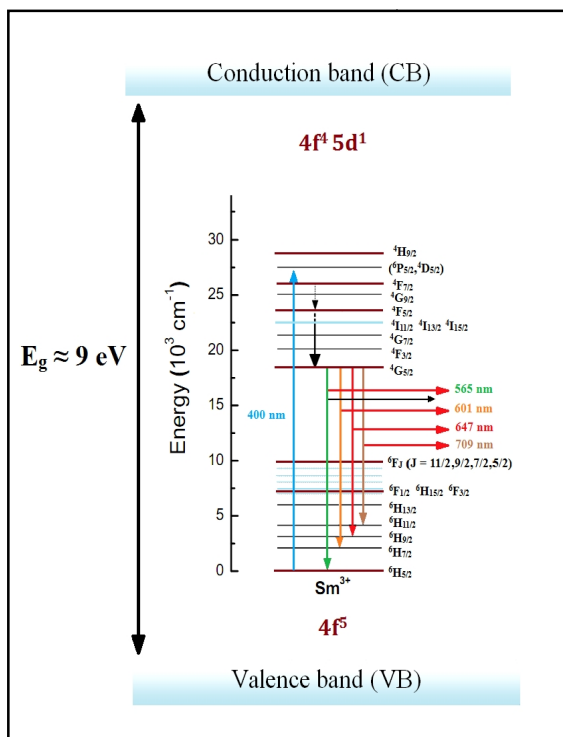
ضخامت لایه اکسیدی تشکیل شده تاثیر می‌گذارد [۶]. پس با افزایش زمان آندایزینگ تا ۲ ساعت، نظم و ضخامت لایه اکسیدی افزایش می‌یابد ولی قطر حفره‌ها و تخلخل افزایش زیادی نکرده است. بنابراین فاصله بین حفره‌ای هم تغییر زیادی نخواهد کرد. در نتیجه این منجر به افزایش مراکز عیوب که مربوط به جای خالی اکسیژن (مراکز F) و در نتیجه افزایش شدت طیف‌های گسیل فوتولومینسانس (PL) شده است. اما با افزایش زمان آندایزینگ از ۲ تا ۴ ساعت قطر حفره‌ها افزایش یافته است که این منجر به عریض شدن حفره‌ها شده است و همچنین با افزایش بیشتر زمان، نظم کاهش یافته است و در نتیجه تخلخل هم افزایش پیدا کرده که این منجر به کاهش شدت طیف‌های گسیل فوتولومینسانس (PL) از لایه‌های اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل شده است.

۳-۶- بررسی خواص اپتیکی از لایه اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل جاسازی شده با یون‌های ساماریم

طیف PL از لایه اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل (NAAO) جاسازی شده با یون‌های ساماریم و آئیل شده در دمای $1200^\circ C$ به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر آرگون در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با تحریک طول موج نزدیک به لبه جذب از یون‌های ساماریم، ۴۰۰ نانومتر از لایه‌های تهیه شده در دمای $1200^\circ C$

باشد [۳۳].

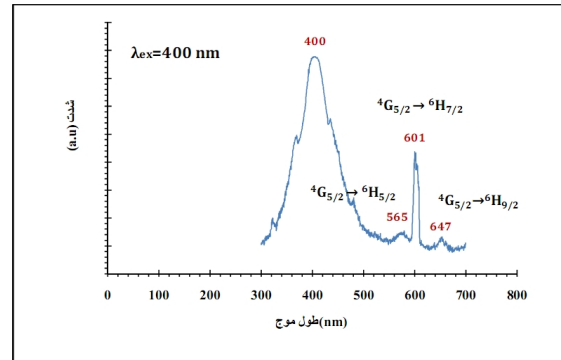
همچنین جاسازی یون‌های ساماریم لایه‌های اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل می‌تواند منجر به تله‌هایی برای به دام انداختن الکترون‌ها، در باند گپ لایه‌های اکسید آلومینیم شود که این منجر به کاهش شکاف باند گپ آلومینا شده است. موقعیت قرار گرفتن ترازهای انرژی از پیکربندی داخلی 4F-4F از یون‌های Sm^{3+} را در شکاف نوار ممنوعه از لایه اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل (NAAO) در شکل ۱۲ نشان داده شده است.



شکل ۱۲: موقعیت قرار گرفتن ترازهای انرژی از پیکربندی داخلی 4F-4F از یون‌های Sm^{3+} در شکاف نوار ممنوعه از لایه اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل (NAAO).

۴- نتیجه‌گیری

- با تحریک لایه‌های اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل در طول موج ۲۴۰ نانومتر، سه پیک گسیل از طیف فوتولومینسانس به ترتیب در طول موج‌های ۳۹۷، ۴۳۳ نانومتر که مربوط به جای خالی اکسیژن (مراکز F) و ۴۸۰ نانومتر مربوط به رادیکال‌های آزاد از مراکز ناخالصی‌های



شکل ۱۱: طیف PL از لایه اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل (NAAO) جاسازی شده با یون‌های ساماریم و آنیل شده در دمای 1200°C به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر آرگون.

با شدت زیاد در طول موج ۴۰۰ نانومتر از نمونه جاسازی شده با یون‌های Sm^{3+} ظاهر شده است. این احتمالاً مربوط به پیک تحریک و یا مراکز عیوب که مربوط به جای خالی اکسیژن (مراکز F^+) است.

از همه این گذرها، گذر $4G_{5/2} \rightarrow 6H_{7/2}$ (۶۰۱ nm) بیشترین غالب با شدت گسیل نارنجی دارد که برای گسیل لیزر مناسب است. پیک‌های گسیل تیز و باریک مشاهده شده به علت اثر همپوشانی از الکترون‌های $4f^6$ توسط لیگاندهای خارجی است. گذر $4G_{5/2} \rightarrow 6H_{5/2}$ (۵۵۶ nm) یک گذر دو قطبی مغناطیسی ممنوع است زیرا که $\Delta J = 0$ ، برای مثال داشتن مقدار J یکسان و گذر $4G_{5/2} \rightarrow 6H_{7/2}$ (۶۰۱ nm) دو قطبی مغناطیسی مجاز است اما طبیعت دو قطبی الکتریکی با قانون انتخابی $\Delta J = \pm 1$ بیشتر غالب است. بنابراین این می‌تواند به عنوان دو قطبی مغناطیسی MD (Magnetic Dipole) جزئی و دو قطبی الکتریکی ED (Electric Dipole) جزئی مجاز در نظر گرفته شود، گذرهای دیگر شامل $4G_{5/2} \rightarrow 6H_{9/2}$ (۶۴۷ nm) که این گذر مربوط به دو قطبی الکتریکی با $\Delta J = \pm 2$ با شدت متوسط و $4G_{5/2} \rightarrow 6H_{11/2}$ (۷۰۹ nm) یک گذر ممنوع با $\Delta J = \pm 3$ و شدت ضعیف است. خطوط فلورسانس از Sm^{3+} جفت ممنوع است، اما آنها می‌توانند با تخطی جفت برای گذرهای دو قطبی $4G_{5/2} \rightarrow 6H_{5/2}$ از $\Delta J = 0, \pm 1$ مشاهده شوند. این تفکیک از قانون انتخابی می‌تواند به علت پیوند زنی از حالت 4F عنصر خاکی کمیاب با نزدیک‌ترین لایه همسایه

- [3] T.S. Shih, P.S. Wei, Y.S. Huang, *Surface and Coatings Technology*, **202**, 2008, 3298.
- [4] Y. Zhao, G. Gaur, R.L. Mernaugh, P.E. Laibinis, S.M. Weiss, *Nanoscale Research Letters*, **11**, 2016, 395.
- [5] Z. Sabaghpour, M. Noormohammadi, A. Ramazani, M.A. kasha, "Optical transmission spectra of ordered nanoporous alumina films fabricated by Hard Anodization with different thicknesses", *22nd Iranian Conference on Optics and Photonics (ICOP 2016) & 8th Iranian Conference on Photonics Engineering and Technology (ICPET 2016)*, Iran, January 2016.
- [6] G.D. Sulka, *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, **1**, 2008, 1.
- [7] F. Keller, M.S. Hunter, D.L. Robinson, "Structural features of oxide coatings on aluminum", *Journal of the Electrochemical Society*, 1953.
- [8] H. Masuda, K. Fukuda, "Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a 2 Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina", *Science*, 1995.
- [9] A. Rajendra, *Surface engineering*, **21**, 2005, 193.
- [10] N. Bhattacharya, B. Das, *ECS Transactions*, **33**, 2011, 43.
- [11] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R.B. Wehrspohn, U. Gosele, *Nano Letter*, **2**, 2002, 677.
- [12] S.Z. Chu, S.Z. Wada, K. Inoue, S. Isogai, M. Yasumori, *Advanced Materials*, **17**, 2005, 2115.
- [13] H. Masuda, K. Fukuda, *Science*, **268**, 1995, 1466.
- [14] W. Lee, K. Schwirn, M. Steinhart, E. Pippel, R. Scholz, U. Gosele, *Naturematerials*, **3**, 2008, 234.
- [15] H.A.R. Azimi, M. Zarei, A. Rafati, *Journal of Porous Materials*, **5**, 2015, 115.
- [16] W. Lee, R. Ji, U. Gosele, K. Nielsch, *Naturematerials*, **5**, 2006, 741.
- [17] J.H. Lim, A. Rotaru, S.G. Min, L. Malkinski, J.B. Wiley, *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 2010, 9246.
- [18] S. Saito, M. Asoh, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **7**, 2004, 21.
- [19] V. Vega, J. Garcia, J.M. Montero-Moreno, B. Hernando, J. Bachmann, V.M. Prida, K. Nielsch, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **8**, 2015, 259.
- [20] H. Armstrong, Ph.D thesis, University of Durham, Durham, 2010.
- [21] W.M.D. Azevedo, H.J. Khoury, E. Vasconcelos, E.F.D. Silva, *Materials Science and Engineering*, **112**, 2004, 171.
- [22] S.J. Yuan, Q.S. Li, Z.F. Pan, Y.F. Dong, Q.T. Wang, H.H. Ji, *Chinese Journal of Semiconductor*, **22**, 2001, 1406.
- [23] N.V. Gaponenko, Y.V. Hluzd, G.K. Maliarevich, I.S. Molchan, G.E. Thompson, S. Dabboussi, H. Elhouichet, S.Y. Prislowski, A.A. Lutich, *Materials Letters*, **63**, 2009, 621.
- [24] S. Ye, Y. Hou, R. Zhu, S. Gu, J. Wang, Z. Zhang, S. Shi, J. Du, *Journal of Materials Science Technology*, **27**, 2011, 165.
- [25] J.J. Zhang, Z.Y. Li, H.M. Zhang, H. Xue, H.Y. Sun, *Chinese Physic*, **22**, 2013, 1.
- [26] C. Massard, S. Pairis, V. Raspal, Y. Sibaud, K.O. Awitor, *Journal of Nanomaterials*, **1**, 2015, 7.
- [27] L. Agazzi, Ph.D thesis, University of Twente, Twente, 2014.
- [28] G. Soundararajan, Ph.D thesis, University of Saskatchewan, Saskatchewan, 2009.
- [29] P.S. Peijzel, Ph.D thesis, Universiteit Utrecht, 2004.
- [30] G. Gao, Ph.D thesis, University of Erlangen, Nuremberg, 2013.
- [31] J. Liu, S. Liu, H. Zhou, C. Xie, Z. Huang, C. Fu, Y. Kuang, *Thin Solid Films*, **552**, 2014, 75.
- [32] S. Green, J.A. Badan, M. Gilles, A. Cortes, G. Riveros, D. Ramirez, H. Gomez, E. Quagliata, E.A. Dalchiele, R.E. Marotti, *Journal of applied physics*, **2**, 2007, 618.
- [33] V. Naresh, S. Buddhudu, *Journal of Luminescence*, **147**, 2014, 63.

کربن است.

- بر اساس نتایج به دست آمده، شدت طیف گسیل فوتولومینسانس از نمونه‌ها تحت شرایط آندایزینگ نرم- سخت نسبت به آندایزینگ نرم افزایش یافته است. این مربوط کاهش تخلخل و چگالی حفره‌ها است.

- در ۱۲۰ ولت، شدت طیف (PL) از نمونه‌ها به یک حداکثر مقدار رسیده است. اما با افزایش ولتاژ از ۱۳۰ تا ۱۵۰ ولت شدت کاهش یافته است. این مربوط به افزایش قطر حفره‌ها و در نتیجه افزایش تخلخل و چگالی حفره‌ها است.

- در زمان ۲ ساعت در ولتاژ ثابت ۱۲۰ ولت شدت طیف (PL) از لایه‌های اکسیدی به یک حداکثر مقدار خود رسیده است. اما با افزایش بیشتر از ۲ ساعت آندایزینگ شدت فوتولومینسانس کاهش شده است که این در نتیجه افزایش تخلخل و چگالی حفره‌ها یافته است.

- با جاسازی یون‌های ساماریم در لایه‌های اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل با غلظت (0.7 M) Sm^{3+} و دمای کلسینه 1200°C طیف جذب و گسیل فوتولومینسانس به طول موج‌های بلند (مرئی) شیف‌ت پیدا کرده است.

- بر اثر تحریک از لایه‌های اکسید آلومینیم آندی نانومتخلخل جاسازی شده با یون‌های ساماریم (0.7 M) Sm^{3+} و دمای کلسینه 1200°C در طول موج ۴۰۰ نانومتر، سه باند گسیل PL اصلی، در ارتباط با گذرهای اوربیتال‌های داخلی 4F-4F از یون‌های Sm^{3+} مشاهده است. این گذرها به ترتیب (556 nm) $4\text{G}_{5/2} \rightarrow 6\text{H}_{5/2}$ به رنگ سبز و (601 nm) $4\text{G}_{5/2} \rightarrow 6\text{H}_{7/2}$ به رنگ نارنجی و (647 nm) $4\text{G}_{5/2} \rightarrow 6\text{H}_{9/2}$ به رنگ قرمز هستند.

مراجع

- [1] S.Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai, Y. Katsuta, A. Yasumori, *Journal of The Electrochemical Society*, **153**, 2006, 384.
- [2] G. Cao, "Nanostructures and nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications", Imperial College Press, London, 2004.