

## سنتز و بررسی دمای باز پخت بر خواص فوتولومینسانس لایه نانوکامپوزیت اکسید آلومینیوم آندیک نانو متخلخل- ساماریم

على خلیلیان گورتانی\*، مجید جعفری، سید علی حسن زاده تبریزی

مركز تحقيقات مواد پيشرفته، دانشكده مهندسي مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامي، نجف آباد، اصفهان

#### <sup>\*</sup>khalilianali@gmail.com

چکیده:	اطلاعات مقاله:
در این پژوهش، لا یههای اکسید آلومینیوم آندیک نانو متخلخل (NAAO) در محلول اسید اگزالیـک بـه دو	دریافت: ۱۳۹۵/۲/۱۰
روش آندایزینگ نرم و نرم- سخت سنتز و لایه های نانو کامپوزیت اکسید آلـومینیم آنـدی - سـاماریم بـه	پذیرش: ۱۳۹۵/۹/۲۹
روش جوشاندن لا یههای (NAAO) در نیترات ساماریم تولید شدند. سپس، نمونـههـا در دماهـای گونـاگون	
تحت اتمسفر آرگون باز پخت شدند. برای مشخصه یابی ریخت نگاری، ساختار فازی، ترازهای انرژی و طول	·a::la 1.15
موجهای گسیل از لایههای (NAAO) و لایههای نانو کامپوزیت بترتیب از یـک میکروسـکوپ الکترونـی	لاياكورون
روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و طیـف سـنج نورتـاب (فوتولومینـسانس)	لا یه اکسید الومینیوم اسدی، لا یـه
استفاده شدند. نتایج به دست آمده نشان داده است که افزایش دمـای بـاز پخـت منجـر بـه کـاهش شـدت	ت انو کامپوزیت، ت انو متحلحک، ایا بنده
فوتولومینسانس (PL) در طول موجهای۳۹۷ و ۴۳۳ نانومتر (مربوط به تهی جاهای اکسیژن) شده است. اما	ساماريم، نورتاب
شدت نورتاب از لا یه های نانو کامپوزیت اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل – ساماریم در طول مــوج ۶۰۱	
نانومتر افزایش شد. با تحریک لا یههای نانو کامپوزیت تهیه شده در طول موج ۴۰۰ نانومتر، چهار باند گسیل	
اصلی از گذرهای پیکربندی داخلی 4F-4F از یونهای <sup>3+</sup> Sm به وضوح مشاهده شد. این گذرها به ترتیـب	
G56 nm) <sup>4</sup> G5/2 → <sup>6</sup> H5/2 (556 nm) به رنگ سبز و G01 nm) <sup>4</sup> G5/2 → <sup>6</sup> H5/2 (556 nm)	
به رنگ نارنجی مایل به قرمز و (T09 nm) به رنگ قرمز هستند. $^4G_{5/2}  ightarrow ^6H_{11/2}$ به رنگ قرمز هستند.	

۱– مقدمه

در سالهای اخیر، تولید مواد نانو متخلخل به علت ویژگی منحصر به فرد و کاربردهای آنها در زمینههای گوناگون از جمله الکترونیک، اپتیک و دستگاههای ذخیره سازی مغناطیسی توجه بسیاری از محققان را به خود جلب نموده

1 Porous anodic alumina

است[۱]. همچنین با توجه به حساسیت شیمیایی بالای

آن ها به علت نسبت سطح به حجم بالا، بیشتر در

دستگاههای حساس زیستی و دستگاههای نوین آنالیز بر پایه

مواد نانو متخلخل متمركز شدند[٢]. از این جهت، لایه های

آلوميناى آندى متخلخل (PAA) بيشتر قابل توجه هـستند.

این لایهها اغلب در صنعت و نانو تکنولوژی مانند ايتوالكترونيك، بلورهاي فوتونيك، كاتاليستها، حسگرها، بيو حسگرها، مواد ترموالكترونيك، فوتوكاتاليستها و غيره در مقیاس نانو به علت ویژگی فیزیکی شیمیایی مناسب آنها بسيار استفاده مي شوند [٣].

روشهای گوناگونی برای ساخت لایههای اکسید آلومینیـوم نانو متخلخل مانند: فرسایش لیزر، کندوپاش واکنشی، (CVD) و تجزیه در اثر حرارت اسپری در خلا زیاد توسعه یافتند. اما آندایزینگ آلومینیوم یکی از فرآیندهای خود نظم یافته و قابل کنترل است[۴]. لایههای اکسید آندی بر آلومینیوم را می توان به دو نوع طبقهبندی نمود. یک نوع لایه سدی و نوع دیگر لایه متخلخل است. لایههای نازک نوع سدی بسیار فشرده و قابل استفاده در فن آوری های حفاظتی و خازن ها هستند و لایه های اکسید آندی نانو متخلخل بر پایه آلومینیوم را میتوان به عنوان یک قالب مناسب برای رشد نانو مواد دیگر مانند نانو ذرات و نانو سيم ها استفاده كرد[۱]. علاوه بر اين، اكسيد آلومينيوم أندى نانو متخلخل (NAAO) مى تواند يك نورتاب (PL) قوى را در طیف سبز– آبی از خود نشان دهد، که منشا این PL به تهی جاهای اکسیژن (VO) و یا به ناخالصی ها در روش آماده سازی نسبت داده شده است[۵]. با این حال، با توجه به شکاف انرژی بزرگ از لایه اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل، این لایه نمی تواند در ناحیه مرئی جذب یا گسیل داشته باشد و این سبب کاهش ویژگی نورتاب و کاربرد آنها در ناحیه مرئی شده است.

همچنین با افزایش علاقه به مواد نورتاب برای صفحه

<sup>1</sup> Chemical Vapour Deposition

2 nanoporous anodic aluminum oxide

دورهی ۵ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۵

۲

نمایش های تخت و دستگاه های ایتو الکترونیک توجه محققان بسیاری را به توسعه مواد نورتاب فعال شده توسط عناصر خاکی کمیاب در شکل لایه های نازک جذب نموده است. استفاده از یون های خاکی کمیاب در مواد با گاف نواری گسترده مانند: ZnO یا Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> که به عنوان منابع نورتاب، پیشنهاد شدند[۴]. نورتاب عمدتا وابسته به ترازهای انرژی الکتریکی از یونهای خاکی کمیاب است. همچنین آلومينيوم و اکسيد آلومينيوم ميتواند به عنوان يک ماده میزبان به شکل لایه نازک برای یون های خاکی کمیاب استفاده شود.

هدف از این پژوهش، ساخت لایـههـای اکـسید آلومینیـوم آندی نانو متخلخل و بهبود بخشیدن به ویژگی نورتاب از این لایه ها با نزدیک کردن ناحیه جذب و انتشار از لایه های اکسیدی به سمت ناحیه مرئی است. این کار از طریق ساخت نانو كاميوزيت لايههاي اكسيد ألومينيوم أندى نانو متخلخل با یون های خاکی کمیاب از جمله ساماریم انجام می شود و همچنین تاثیر دماهای گوناگون آنیلینگ بر ساختار و ویژگی نورتاب از لایههای نانو کامپوزیت NAAO-Sm<sup>3+</sup> توسط منحنی های PL بررسی شدند.

> ۲– فعالیت تجربی ۲-۱- مواد

مواد مورد استفاده در این پژوهش، ورقه آلومینیوم خالص، نیت\_رات س\_اماریم ۶ آب\_ه Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O، ات\_انول (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)، اسید پر کلریک (HClO<sub>4</sub>)، اسید اگزالیک

purity (99.997%, Alfa Aesar, Karlsruhe, 3- high Germany)



(H2C2O4)، اسید کلریدریک (HCl)، اسید فسفریک (H3PO4)، استیل استون (C5H8O2) و کلرید مس (CuCl2)، همه مواد استفاده شده مرک هستند.

### ۲-۲- سنتز لایه های اکـسید آلومینیـوم آندی نانو متخلخل (NAAO)

برای تولید لایههای اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل، ابتدا از ورقه آلومینیوم خالص نمونههایی با (قطر ۱۲ میلیمتر و ضخامت ۰/۲۳ میلیمتر) تهیه شدند. قبل از فرآیند آندایزینگ نمونهها در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت آنیل شدند. سپس نمونهها توسط دستگاه آلتراسونیک در محلول استون و اتانول تمیز و با آب بدون یون شسته و سپس نمونهها در مخلوطی از اتانول و پرکلریک (HCIO4) با نسبت ۴ به ۱ در دمای صفر درجه سانتیگراد به مدت ۵ دقیقه در ۲۰ ولت الکترو پولیش شدند، شکل ۱۵[ع].

در مرحله اول نمونه ها به مدت ۱۰ دقیقه با دمای ۱۷ درجه سانتی گراد و ولتاژ ۴۰ ولت در یک سلول الکتروشیمیایی آندایزینگ شدند (آندایزینگ نرم) و در مرحله دوم ولتاژ به آهستگی با یک آهنگ (۰/۵ ولت بر ثانیه) تا ۱۲۰ ولت افزایش و سپس نمونه ها به مدت ۱۲۰ دقیقه با دمای ۱ درجه سانتی گراد آندایزینگ شدند (آندایزینگ سخت)، شکل الا[۷]. بعد قسمت فلزی نمونه ها با محلول شامل کلرید مس (2ucl<sub>2</sub>) + ۸ درصد HCl حذف شدند. سپس نمونه

با آب بدون یون شسته شده است، شکل ۱۵. در مرحله بعدی لایه سدی تشکیل شده در حین فرآیند آندایرینگ، توسط محلول اسید فسفریک (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ۰/۵ مولار بمدت یک ساعت حذف شد [۸]. در نهایت نمونه ها با آب بدون یون شسته شدند، شکل ۱۵.

### ۳-۲- ســـنتز لايـــه نـــانو کامپوزيـــت NAAO-Sm<sup>3+</sup>

برای ساخت لایه های نانو کامپوزیت \*NAAO - Sm لايه هاي اكسيد آلومينيوم آندي نانو متخلخل (NAAO) را در داخــل محلــول نیتــرات سـاماریم ۶ آبــه ۳۰ (Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) با غلظت (۷/ مولار) به مدت دقیقه جوشانده شدند و سپس نمونه ها در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد خشک شدند. سپس نمونه ها در دماهای گوناگون (۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و۱۲۰۰ درجه سانتیگراد) به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر آرگون آنیل شدند، شکل ۲۵. برای مشخصه یابی نمونه ها از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل S-4160 برای ریخت نگاری بررسی، پراش پرتو ایکس (XRD)، فیلیپس با تابش Cu-Kα برای ساختار فازی و طیف سنج نورتاب (PL) مدل(LS55 system (PerkinElmer که تجهیز شده با یک لامپ زنون به عنوان منبع تابش برای تعیین ترازهای انرژی و طول موجهای گسیل از لایههای نانو كاميوزيت استفاده شدند.

٣



شکل ۱- تصویر شماتیک از مراحل سنتز لایههای NAAO و لایههای نانو کامپوزیت <sup>3+</sup>NAAO - Sm

۳- نتایج و بحث

# ۲-۳- بررسی ریخت نگاری از لایـههای اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل (NAAO)

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) از لایههای اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل تهیه شده تحت شرایط آندایزینگ نرم و نرم-سخت در شکل ۲ نشان داده شده است. در شکل ۲۵ تصویر (FE-SEM) از سطح لایه اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل تهیه شده در اسید اگزالیک ۲/۰ مولار در دمای ۱۷ درجه سانتیگراد در ولتاژ ۴۰ ولت بمدت ۲ ساعت (آندایزینگ نرم) نشان داده شده است. تصویر (FE-SEM) از سطح نمونه تحت شرایط آندایزینگ نرم – سخت در اسید اگزالیک ۳/۰ مولار در دمای ۱ درجه سانتیگراد در ولتاژ ۲۰۱ ولت به مدت ۲ ساعت در شکل ۲۵ نشان داده شده است. همانطور که از تصاویر مشاهده میشود، موفولوژی از آرایه نانو

حفرهها 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 کاربردی است. این افزایش میدان باعث افزایش جهت گیری منظمتری 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 اینکه فاصله بین حفرهای (D<sub>int</sub>) و قطر حفره (D<sub>P</sub>) یک رابط ه خطی با ولت اژ آندایزینگ دارد، با افزایش پتانسیل آندایزینگ تا ۱۲۰ ولت، شکل ۲۵، فاصله بین حفرهای و قطر حفرهها نیز افزایش یافته است[۸]. افزایش ولتاژ منجر به افزایش چگالی جریان و در نتیجه افزایش انحلال دیواره حفرهها و در نتیجه افزایش قطر حفرهها شده است. با توجه به شکل d و ۲۵، قطر حفرهها، فاصله بین حفرهای (D<sub>int</sub>) و ضخامت دیوارهها برای نمونههای تولید شده تحت شرایط آندایزینگ نرم به ترتیب

دست آمدند.

حفرهها به دست آورد.

در حدود ۴۲، ۱۰۸ و ۳۳ نانومتر و تحت شرایط آندایزینگ

نرم- سخت به ترتیب در حدود ۶۳، ۲۵۶ و ۹۶ نانومتر به

تخلخل (P) از لایههای اکسید آلومینیوم آندی را میتوان با

استفاده از رابطه ۱ با فرض یک آرایه شش ضلعی ایـدهآل از



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

که در آن D<sub>P</sub> و D<sub>int</sub> به ترتیب قطر حفره و فاصله بین حفرهای (اندازه سلول) هستند[Y]. تخلخل (P) از لایههای اکسید آلومینیوم آندی خود نظم یافته توسط آندایزینگ نرم-سخت تقریبا در حدود ۵ درصد و برای آندایزینگ نرم تقریبا در حدود ۱۳ درصد به دست آمده است.



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) از نمونهها تحت شرایط آندایزینگ (a) نرم- سخت

### ۲-۳- بررسی ریخت نگاری از لایـههـای نانو کامپوزیت <sup>3+</sup>NAAO-Sm

ت صویر (FE-SEM) از لای ه ای نانو کامپوزی ت NAAO-Sm<sup>3+</sup> و آنی ل شده در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر آرگون در شکل ۳۵ نشان داده شده است، لایه نانو کامپوزیت تولید شده با نماد (I) و لایه NAAO جاسازی شده با یونهای ساماریم با نماد (II) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود در ابتدا در اثر جوشاندن لایههای NAAO در

محلول نیترات ساماریم، یک لایه نازک به طور تقریبا یکنواخت از یونهای ساماریم روی سطح لایه ONAAO را پوشانده است که در اثر حرارت در دمای پایین حدود ۱۰۰ درجه سانتیگراد، آب نیترات ساماریم از لایه نانو کامپوزیت ماهم سانتیگراد، آب نیترات ساماریم از لایه نانو کامپوزیت رمینهای حصورت NAAO بخار شده و سطح لایه به صورت زمینهای ترک خورده شده است و در قسمت ترکها (II) یونهای ساماریم بصورت ذراتی روی سطح و داخل حفرات جاسازی شدهاند که با بزرگ نمایی بالا در شکل ۳۵ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود لایه های جاسازی شده با ساماریم هیچگونه تغییری بر ریخت نگاری،



سنتز و بررسی دمای باز پخت بر خواص فوتولومینسانس ...

قطر حفرهها، فاصله بین حفرهای، ضخامت لایه اکسیدی و دیگر پارامترههای هندسی از لایههای اکسیدی نانومتخلخل ایجاد نکرده است.

همانطور که قبلا ذکر شد قطر حفرات از لایههای سنتز شده تحت شرایط آندایزینگ نرم – سخت نسبت به نرم بیشتر است و این بزرگی قطر حفرات منجر می شود که یون های

ساماریم راحتر بتوانند در داخل حفرات نفوذ کنند و یک لایه چسبنده و تقریبا یکنواختری را روی سطح لایههای NAAO تشکل دهند. همچنین شدت فتولومینسانس از این لایهها نسبت به لایههای سنتز شده تحت شرایط آندایزینگ نرم بیشتر است که در بخشهای بعدی بیشتر مورد بحث قرار گرفته است.



شکل ۳– تصاویر (FE-SEM) از a) لایههای نانو کامپوزیت <sup>3+3</sup>NAAO – Sm آنیل شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر آرگون، b) لایه NAAO جاسازی شده با یونهای ساماریم.

۳-۳- اثـر دمـای آنیلینـگ بـر سـاختار لایـــههــای نـــانو کامپوزیـــت NAAO-Sm<sup>3+</sup>

لایههای نانو کامپوزیت اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل (NAAO) تهیه شده، آمورف و شامل تعداد زیادی از تهی جاهای اکسیژن هستند. این تهی جاهای اکسیژن یک سیگنال قوی از نورتاب را ارائه میدهند. در مطالعات نوری از نانوساختارها بر اساس لایههای میدهند. این سیگنال احتمالا تحت تاثیر تهی جاهای اکسیژن از لایه اکسید آلومینیوم آندی ایجاد شدند. به منظور حذف تهی جاهای

اکسیژن از این لایهها، لایهها توسط آنیلینگ متبلور شدند[۹]. همچنین برای تشکیل لایه نانو نانو کامپوزیت ۱۹۵۰ – NAAO، نمونهها باید تحت عملیات حرارتی قرار گیرند.

لایههای نانو کامپوزیت <sup>+3</sup> NAAO - Sm تهیه شده با غلظت ۰/۷ مولار از یونهای ساماریم در دماهای بین ۴۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر آرگون آنیل شدند. تغییرات فازی از لایههای اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل آلایش و آنیل شده در دماهای گوناگون آنیلینگ توسط الگوهای پراش پرتو X (تابش داده

🖌 دورهی ۵ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۵



شدند. همان طور که مشاهده می شود، نمونه های آنیل شده تا دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد هنوز آمورف هستند و با توجه به پایین بودن دما امکان ترکیب یون های ساماریم با آلومینا وجود ندارد با افزایش دمای آنیلینگ تا دمای ۲۰۰ درجـه سانتیگراد، فازهای  $RO_2O_3 - q$ ظاهر شدند کـه ایـن نـشان دهنده متبلور شدن بخشی از AAO است. اما متبلـور شـدن با افزایش بیشتر دمای آنیلینگ ادامه خواهد داشت. فازهـای با افزایش بیشتر دمای آنیلینگ ادامه خواهد داشت. فازهـای درجـه سانتیگراد مـشاهده شـدند و یـک انتقـال فـاز از درجـه سانتیگراد مـشاهده شـدند و یـک انتقـال فـاز از انجام شده و در دمای بیشتر از ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد، فـاز انجام شده و در دمای بیشتر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد، فاز انجام شده و در دمای بیشتر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد، فاز دماهای پراش پرتـو X از لایـههـای نـانو کامپوزیـت در دماهای ۲۰۰ و ۲۰۰۰ درجه سانتیگراد، فازهـای 20]A-γ دماهای ۲۰۰ و ۲۰۰۰ درجه سانتیگراد، فازهـای ۱۳۵۰

(JCPDS) بــه شــمارههای (۲۹۰۰–۲۹) و (۱۲۱۵–۴۶) همخوانی دارند. فازهای A-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به دست آمده از نمونه ها برای دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به ترتیب با کارتهای استاندارد (JCPDS) بـه شـمارههای (۱۰۰۹– ۱۲۳۰) و (۱۲۱۲–۰۴۶) مطابقت دارند.

با این حال، مطالعات دیگر نشان دادند که تفاوت در متبلور شدن و دماهای انتقال فاز تابعی از اتمسفر و ویژگی هندسی از لایههای اکسید آلومینیوم آندی میباشند[۹]. همچنین در الگوهای پاراش پرتو X از لایههای نانو کامپوزیت <sup>+1</sup> NAAO-Sm<sup>3+</sup> تهیه شده در ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد دو پیک تیز در زاویه های پراش (۲۵) ۳۳ و ۳۳ مشاهده شدند. این پیک ها مربوط به ترکیب آلومینیوم و ساماریم به نام این پیک ها مربوط به ترکیب آلومینیوم و ساماریم به نام (AIO<sub>3</sub>Sm یا CDAS) به شماره (JCPDS) همخوانی دارد.



شکل ۴- الگوهای پراش پر تو X از لایههای نانو کامپوزیت (M 0.7 M) - Sm<sup>3+</sup> (قرم مای ۲۵ درجه سانتیگراد (بدون فر آیند آنیلینگ) و آنیلینگ در دماهای گوناگون به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر آرگون.

دورهی ۵ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۵ 🔰



اندازه نانو بلورکها با استفاده از رابط و اصلاح شده شرر توسط منشی که این یک روش دقیق برای محاسبه اندازه بلورکها است. در این روش ابتدا با استفاده از فرمول شرر، رابطه (۲)، اندازه بلورکها با استفاده از  $\theta$ ها به دست آمده سپس  $\beta$  از هر کدام از  $\theta$ ها بر اساس دادههای به دست آمده، رابطه (۳) و در نهایت با رسم نمودار Lnβ در مقابل امده، رابطه (۳) به روش کمترین مربعات خطا و استفاده از عرض از مبدا این نمودارها، Ln=K $\lambda$ /L اندازه بلورک به صورت دقیق تر به دست میآید، رابطه (۴) [۱۰].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta Cos\theta}$$
(Y

$$\beta = \frac{K\lambda}{LCos\theta}$$
(Y)  
$$Ln\beta = Ln\frac{K\lambda}{L} + Ln\frac{1}{LnCos\theta}$$
(Y)

در این رابطه ها ۸ فاکتور شکل از پراش پرتو ایکس، ۴/۹۴ است. ۸ طول موج پرتو ایکس مربوط به تیوب مسی، ۱۵۴/۰ نانومتر، θ زاویه براگ وβ پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه بر حسب رادیان است. طبق رابطه شرر اصلاح شده، اندازه بلورکها از نمونههای متبلور شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد بمدت ۲ ساعت، ۲۳ نانومتر محاسبه شد.

در شکل ۵ طیفهای گسیل نورتاب از لایههای اکسید

آلومینیوم آندی نانو متخلخل (NAAO) تهیه شده در اسید اگزالیک ۲/۳ مولار در ولتاژ ۴۰ ولت به مدت ۲ ساعت (آندایزینگ نرم) و آندایزینگ سخت در ولتاژ ۱۲۰ نشان داده شده است. همانطور که از شکل ۵ مشاهده می شود در هر شده است. همانطور که از شکل ۵ مشاهده می شود در هر خاهر شدند. این پیک به ترتیب، در ۳۹۷، ۳۹۳ و ۴۸۰ نانومتر ظاهر شدند. این پیکها احتمالا به علت مراکز عیوب که مربوط به جای خالی اکسیژن (مراکز F) در طول موجهای او ۳۹۷ نانومتر و یا رادیکالهای آزاد از مراکز مربوط به ناخالصیهای کربن (با توجه به اسید اگزالیک 420  $H_2C_2O_4$  در دماهای آزاد از مراکز مربوط به مصرف شده به عنوان الکترولیت) میباشند[۱۱]. ولی با توجه به اینکه 420م  $H_2C_2O_4$  در دماهای  $0^\circ 800 \le T$  تجزیه و تبدیل به OD و CO می شود پس این پیک نمی تواند مربوط به رادیکالهای آزاد از ناخالصی کربن باشد و در

سنتز و بررسی دمای باز پخت بر خواص فوتولومینسانس ...

نتیجه این طول موج گسیل در ۴۸۰ نانومتر مربوط مراکز F میباشد.

طبق تحقیقات پیشین، گسیلهای PL در ۵۰۰–۳۵۰ نانومتر به طور عمده به تهی جاهای اکسیژن نسبت شده است، از قبیل مراکز F<sup>\*</sup>F و <sup>++</sup>F و شدت پیکها مربوط به تمرکز تهی جاها در لایههای اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل است[17]. در نتیجه برای بوجود آوردن مراکز رنگ در تهی است[17]. در نتیجه برای بوجود آوردن مراکز رنگ در تهی جاهای اکسیژن (Vo) دو پیک گسیل پیشنهاد شدند: یک پیک با انرژی بالا در تقریبا ۴۰۰ نانومتر به مراکز <sup>+</sup>T (Vo) F<sup>\*</sup> نانومتر به مراکز <sup>+</sup>T یک یونیزه) و یک پیک با انرژی کم در (>۴۵۰ نانومتر) به مراکز <sub>0</sub>F (جای خالی اکسیژن با دو الکترون به دام افتاده)

اما به طور کلی شدت طیف گسیل نورتاب از لایههای اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل تحت شرایط آندایزینگ



شده است[۱۴]. 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 تهی جاهای اکسیژن یا مراکز F بیشتر افزایش یافته است و این منجر به افزایش شدت پیک نورتاب در طول موجهای ۳۹۷، ۳۹۳ و ۱فزایش شدت ایک نورتاب در طول موجهای ۲۹۷، ۲۹۰ و شده است. نرم– سخت نسبت به آندایزینگ نرم افزایش یافته است. این افزایش شدت در طول موجهای ۳۹۷ و ۴۳۳ نانومتر بیشتر قابل ملاحضه است. با توجه به تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) در شکل ۵، در آندایزینگ نرم– سخت با افزایش ولتاژ چگالی جریان افزایش آهنگ رشد لایه اکسیدی (<sup>1–</sup>μmh) 50–50) نسبت به آندایزینگ نرم (<sup>1–</sup>μmh) افزایش یافته است و این باعث افزایش ضخامت لایه اکسیدی در آندایزینگ سخت



شکل ۵- طیفهای گسیل نورتاب (PL) از لایه اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل تهیه شده در اسید اگزالیک ۳/۰ مولار تحت شرایط آندایزینگ نرم (MA) و نرم- سخت (MHA)، به مدت ۲ ساعت

۲۴۰ نانومتر تحریک شده است. همان طور که مشاهده می شود، به طور کلی شدت طیف نورتاب (PL) از نمونه های آنیل شده از دمای ۴۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد نسبت به طیف (PL) از نمونه آلایش شده در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد کاهش یافته است که این به دلیل متبلور شدن نمونه ها و کاهش تهی جاهای اکسیژن (عیوب بلوری) است.

۵–۳– اثر دمای آنیلینگ بر ویژگی نورتاب از لایـــههــای نــانو کامپوزیــت NAAO-Sm<sup>3+</sup>

طیفهای PL در دماهای گوناگون آنیلینگ از لایههای نانو کامپوزیت +NAAO-Sm<sup>3+</sup> تهیه شده در شکل ۶ نشان داده شدند. طیفهای PL توسط یک لامپ زنون با طول موج



شکل ۶- طیفهای نورتاب (PL) از لایههای نانو کامپوزیت (NAO-Sm<sup>3+</sup> (0.7 M) تهیه شده در دماهای گوناگون آنیل

به دلیل افزایش متبلور شدن با افزایش دما باشد. اما تحریک با طول موج نزدیک به لب ه جذب از یون های ساماریم، ۴۰۰ ناومتر از لایه های نانو کامپوزیت ساماریم، ۴۰۰ ناومتر از لایه هده در دمای ۱۲۰۰ درجه (0.7 M) +300 Sm<sup>3+</sup> تهیه شده در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتیگراد یک سری گذرهایی در پیکربندی داخلی 4F-4F از یون های <sup>+3</sup> Sm

 $\label{eq:H5/2} \stackrel{6}{\to} \ ^4H_{7/2}, \ ^4K_{13/2}, \ ^4F_{7/2}, \ (^6P_{5/2}, \ ^4P_{5/2}), \ ^4G_{9/2}, \\ \ ^4I_{9/2}, \ ^4F_{3/2}$ 

 ${}^{4}K_{13/2}, {}^{4}F_{7/2}, ({}^{6}P_{5/2}, {}^{4}P_{5/2}), {}^{4}G_{9/2}, {}^{4}I_{9/2}, {}^{4}F_{3/2}$ و که در شکل ۸ این گذرها نشان داده شده است. سپس ایـن گذرها توسط جمعیت بعدی الکترونها به حالـت برانگیختـه لومینـسانس  ${}^{4}G_{5/2}$  تنـزل پیـدا مـیکننـد. همچنـین آنهـا میتوانند به گذرهای تابشی از حالت  ${}^{4}G_{5/2}$  بـه حالـتهـای میتوانند به گذرهای تابشی از حالت  ${}^{6}G_{5/2}$  بـه حالـتهـای  ${}^{6}H^{J}$  (J = 11/2, 9/2, 7/2, 5/2, 3/2, 1/2)  ${}^{6}H^{J}$ . همان طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، با افزایش دمای آنیلینگ، شدت طیف (PL) در طول موجهای ۳۹۷، ۴۳۳ و ۴۸۰ نانومتر به یک حداکثر مقدار خود در ۴۰۰ درجه سانتیگراد (منحنی نقطه چین) رسیده است. اما با افزایش بیشتر دمای آنیلینگ تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد، شدت طیف نورتاب کاهش یافته است. این کاهش شدت به دلیل افزایش متبلور شدن نمونهها با افزایش دما است که این منجر به کاهش تعداد تهی جاهای اکسیژن (عیوب بلوری) یا مراکز F شده است. بنابراین، با ادامه فرآیند متبلور شدن، جای های خالی اکسیژن به سرعت ناپدید و همچنین بي نظمي بلورها كاهش يافته است. همچنين، همانطور كه مشاهده می شود با طول موج تحریک ۲۴۰ نانومتر یک پیک با شدت کم در طول موج ۶۰۱ ناومتر ظاهر شده است که این پیک مربوط لایہ نانو کامیوزیت <sup>+NAAO-</sup>Sm<sup>3+</sup> تشکیل شده است و با افزایش دمای آنیلینگ تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد، شدت این پیک افزایش یافته است و این می تواند



شکل ۷- طیف PL از لایه نانو کامپوزیت (۵.7 M) – Sm<sup>3+</sup> (۵.7 M) تهیه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر آرگون

از همه این گذرها، (Go1 nm)  ${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{7/2}$  بیشترین گذر غالب با شدت گسیل نارنجی دارد که باری گسیل لیزر مناسب است. پیک های گسیل تیز و باریک مشاهده شده به علت اثر هم پوشانی از الکترون های  ${}^{6}H$  توسط لیگاند های خارجی است. گذر (Go1 nm)  ${}^{6}H_{5/2} \rightarrow {}^{6}G_{5/2} \rightarrow {}^{2}G_{5/2}$  و دوقطبی مغناطیسی ممنوع است زیرا که 0 = لک، برای مثال داشتن مقادر لیکسان و گذر (Go1 nm)  ${}^{6}H_{7/2} = {}^{6}G_{5/2} \sim {}^{6}G_{5/2}$  دو قطبی مغناطیسی مجاز است اما طبیعت دو قطبی الکتریکی بیشتر غالب است با قانون انتخابی  $\mathbf{1}^{*}$  = ل $\Delta$ ، بنابراین، این می تواند به عنوان دو قطبی مغناطیسی (MD)<sup>1</sup> جزئی و دو قطبی الکتریکی (ED)<sup>2</sup> جزئی مجاز در نظار گرفته شود،

دورهی ۵ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۵

Magnetic Dipole-<sup>1</sup>

2 - Electric Dipole

۴۰۰ همچنین بر اثر تحریک لایه ها با طول موج ۴۰۰ نانومتر نانومتر شدت پیک طیف نورتاب در طول موج ۶۰۱ نانومتر افزایش یافته است، شکل ۷. همانطور که مشاهده می شود  $- Sm^{3+} (0.7 \text{ M})$  همانطور که مشاهده می شود بر اثر تحریک لایه های نانو کامپوزیت (M 0.7 M) - Sm<sup>3+</sup>  $- Sm^{3+} (0.7 \text{ M})$  به رای کامپوزیت (M 0.7 M) - Sm<sup>3+</sup>  $- Sm^{3+} (0.7 \text{ M})$  نول موج، چهار باند گسیل  $- Sm^{3+} (0.7 \text{ M})$  نول موج، چهار باند گسیل  $- Sm^{3+} (0.7 \text{ M})$  نول موج، چهار باند گسیل  $- Sm^{3+} (0.7 \text{ M})$  نول موج، چهار باند گسیل  $- Sm^{3+} (0.7 \text{ M})$  نول موج، چهار باند گسیل  $- Sm^{3+} (0.7 \text{ M})$  نول موج، چهار باند گسیل  $- Sm^{3+} (0.7 \text{ M})$  نول موج، چهار باند گسیل  $- Sm^{3+} (0.7 \text{ M})$  او موج های از یون های  $- Sm^{3+} (0.7 \text{ M})$  او موج  $- Sm^{3+}$   $- Sm^{3+} (0.7 \text{ M})$  او مراح  $- Sm^{3+} (0.7 \text{ M})$  او مراح  $- Sm^{3+} (0.7 \text{ M})$  او مراح  $- Sm^{4}G_{5/2} \rightarrow - 6H_{11/2} (709 \text{ nm})$  او مراح  $- Sm^{3+} (0.7 \text{ M})$  او مراح

11



فرآیند نورتاب یک بخشی از فرآیند انتقال الکترون از آلومینا به یونهای ساماریم و در نتیجه گسیل آنها از یونهای ساماریم شده است که این قسمت مربوط به نواحی (II) در شکل ۳ و بخشی دیگر از فرآیند انتقال الکترون از حالت شکل ۳ و بخشی دیگر از فرآیند انتقال الکترون از حالت <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub> از گذرهای پیکربندی داخلی 4F-4F از یونهای <sup>+6</sup>H<sub>5/2</sub> صورت می گیرد که این به وضوح در شکل ۸ قابل مشاهده است که این قسمت هم مربوط به نواحی (I) در شکل ۳ است.



شکل ۸- موقعیت قرار گرفتن ترازهای انرژی از پیکربندی داخلی 4F-4F از یونهای <sup>3+ Sm</sup> در شکاف نوار ممنوعه از لایه اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل (NAAO)

### ۴- نتیجهگیری

با افزایش دمای آنیلینگ برای لایههای نانو کامپوزیت
 ۸۹۵ – Sm<sup>3+</sup> (0.7 M) تهیه شده، شدت طیف
 نورتاب در طول موجهای ۳۹۷، ۳۹۳ و ۴۸۰ نانومتر به

گذرهای دیگر شامل (647 nm)  ${}^{+}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{9/2}$  که این گذر مربوط به دو قطبی الکتریکی با  $2 \pm \Delta J = \Delta$  با شدت متوسط و  $\Delta J = \Delta J = \Delta$  با شدت متوسط و  $\Delta J = \Delta J = \Delta$  با شدت متوسط و  $\Delta J = \Delta$  (709 nm)  ${}^{+}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{11/2}$  (709 nm) شدت ضعیف است. خطوط فلورسانس از  ${}^{+}Sm^{3+}$  جفت ممنوع شدت ضعیف است. خطوط فلورسانس از  ${}^{+}G_{5/2}$  جفت ممنوع شدت ضعیف است. خطوط فلورسانس از  ${}^{+}G_{5/2}$  جفت ممنوع منوع با  ${}^{+}J = \Delta$  با تخطی جفت برای گذرهای دوقطبی  ${}^{-}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{5/2}$  از  $1 \pm , 0 = \Delta$ ، این برای گذرهای دوقطبی  ${}^{-}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{5/2}$  از  $1 \pm , 0 = \Delta$ ، این تفکیک از قانون انتخابی میتواند به علت پیوند زنی از حالت محینین جاسازی یون های ساماریم لایه همای اکسید

آلومینیوم آندی نانومتخلخل می تواند منجر به تلههایی برای به دام انداختن الکترونها، در گاف نواری لایههای اکسید آلومینیوم شده است که این منجر به کاهش شکاف گاف نواری آلومینا شده است. موقعیت قرار گرفتن ترازهای انرژی از پیکربندی داخلی 4F-4F از یون های <sup>+3</sup>Sm را در شـکاف نوار ممنوعه از لايه اكسيد ألومينيوم أندى نانو متخلخل (NAAO) در شکل ۸ نشان داده شده است. در حقیقت با توجه به ساختار آلومينا (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) و همچنين تهي جاهاي اکسیژن و پوندهای ناقصی که روی سطح لایه های اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل (NAAO) در طی فرآیند آندایزینگ آلومینیوم ایجاد شدند، در اثر دمای دمای بازیخت تحت اتمسفر خنثی (آرگون) یون های ساماریم (\*Sm<sup>3+</sup>) بصورت جانشین یا بین نشین در داخل ساختار آلومینا نفوذ کردند و این جانشینی یون های <sup>+3</sup> Sm در ساختار آلومینا باعث آلايش لايه اكسيد ألومينيوم أندى نانو متخلخل و همچنین تشکیل لایه نانو کامپوزیت SmAlO<sub>3</sub> در بخشی از لایه NAAO شده است. این باعث می شود که در اثر طول موج برانگیختگی از لایههای نانو کامپوزیت، در طی



pp. 11878-11918, (2014).

- [3] Shih, T. S. Wei, P. S. Huang, Y. S, "Optical properties of anodic aluminium oxide films on Al1050 alloys", Elsevier journal, Surface & Coatings Technology, Vol. 202, pp. 3298-3305, (2008).
- [4] de Azevedoa, W. M. de Carvalho, D. D. Khoury, H.J. de Vasconcelos, E.A. da Silva Jr, E.F, "Spectroscopic characteristics of doped nanoporous aluminium oxide", Elsevier journal, Materials Science and Engineering, Vol. B 112, pp. 171-174, (2004).
- [5] Green1, S. Badán, J. A. Gilles, M. Cortes, A. Riveros, G. Ramírez, D. Gómez, H. Quagliata, E. Dalchiele, E. A. Marotti, R. E, "Optical properties of nanoporous Al2O3 obtained by aluminium anodization", Journal of applied physics, phys. stat. sol. (c), Vol. 4, No. 2, pp. 618–621, (2007).
- [6] Liu, J. Liu, S. Zhou, H. Xie, C. Huang, Z. Fu, C. Kuang, Y. "Preparation of selfordered nanoporous anodic aluminium oxide membranes by combination of hard anodization and mild anodization", Elsevier journal, Thin Solid Films, Vol. 552, pp. 75-81, (2014).
- [7] Lee, W. Ji, R. Gösele, U. Nielsch, K, "Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization", naturematerials, Vol. 5, pp. 741-747, (2006).
- [8] Sulka, G. D. "Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing", Nanostructured Materials in Electrochemistry, Vol. 1, pp. 1-116, (2008).
- [9] Yan, V. H. "Preparation and optical characterization of nanoporous templates as a basis for nanocontact arrays", Ph.D. Thesis, Physik der Technischen, Universität Carolo-Wilhelminazu Braunschweig, (2012).
- [10] Monshi, A. Foroughi, M. R. Monshi, M. R. "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD", World

دورهی ۵ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۵ 🏾 🌱

یک حداکثر مقدار خود در ۴۰۰ درجه سانتیگراد رسید است، اما با افزایش بیشتر دمای آنیلینگ تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد شدت طیف نورتاب کاهش یافته است. زیرا با افزایش دما، متبلور شدن نمونهها افزایش یافته است و این منجر به کاهش تعداد تهی جاهای اکسیژن (عیوب بلوری) یا مراکز F و در نتیجه کاهش شدت شده است.

- با طول موج تحریک ۲۴۰ نانومتر، یک پیک با شدت کم در طول موج ۶۰۱ نانومتر ظاهر شده است که این پیک مربوط به یونهای ساماریم از لایه کامپوزیت پیک مربوط به یونهای ساماریم از لایه کامپوزیت ماریش افزایش دمای آنیلینگ تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد افزایش یافتند و این به دلیل افزایش متبلور شدن با افزایش دما است.
- ج بر اثر تحریک در طول موج ۴۰۰ نانومتر از لایههای نانو NAAO Sm<sup>3+</sup> (0.7 M) کامپوزیت (NAAO Sm<sup>3+</sup> (0.7 M)، سه باند گسیل PL صلی، در ارتباط با گذرهای اوربیتالهای داخلی PL صلی، در ارتباط با گذرهای اوربیتالهای داخلی 4F-4F ترتیب (47  $^{3+4}$  مشاهده است. این گذرها به ترتیب (46  $^{3+6}$  مشاهده است. این گذرها به تر و ترتیب (601 nm) مشاهده مناخل می درخگ نارنجی و  $^{4}G_{5/2} \rightarrow ^{6}H_{9/2}$  (647 nm)

### مراجع

- Verma, N. Singh1, K. C. Mari, B. Om1, H. Jindal, J, "Fabrication of Porous Anodic Alumina by Two Step Anodic Oxidation and Photo Luminescent Properties of Doped and Undoped Alumina", Chemical Science Review and Letters, Vol. 3(11), pp. 597-602, (2014).
- [2] Kumeria, T. Santos, A. Losic, D, "Nanoporous Anodic Alumina Platforms: Engineered Surface Chemistry and Structure for Optical Sensing Applications", Sensors journal, Vol. 14,



Journal of Nano Science and Engineering, Vol. 2, pp. 154-160, (2012).

- [11] W. M. de Azevedoa, D.D. de Carvalho, H.J. Khoury, E.A. de Vasconcelos, E.F. da Silva Jr, "Spectroscopic characteristics of doped nanoporous aluminum oxide", Elsevier journal, Materials Science and Engineering, Vol. B 112, pp. 171-174, (2004).
- [12] W. B Yang, X. H Tang"One-step anodization preparation and photoluminescence property of anodic aluminum oxide with nanopore arrays", Materials Science Forum, Vols. 663-665, pp. 272-275, (2011).
- [13] S. Green1, J. A. Badán, M. Gilles, A. Cortes, G. Riveros, D. Ramírez, H. Gómez, E. Quagliata, E. A. Dalchiele, R. E. Marotti, "Optical properties of nanoporous Al2O3 obtained by aluminium anodization," Journal of applied physics, phys. stat. sol. (c) 4, No. 2, pp. 618–621, (2007).
- [14] W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch, "Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization", naturematerials, Vol. 5, pp. 741-747, (2006).
- [15] Naresh, V. Buddhudu, S, "Analysis of energy transfer based emission spectra 0f of (Sm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>): Li<sub>2</sub>O–LiF–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CdO glasses", Elsevier Journal of Luminescence, Vol. 147, pp. 63-71, (2014).