فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۵، شماره‌ی ۲، تابستان ۱۳۹۵

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

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

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

* khalilianali@gmail.com

***اطلاعات مقاله:***

دریافت: ۱۳۹۵/۲/۱۰

پذیرش: ۱۳۹۵/۹/۲۹

***کلید واژه:***

*لایه اکسید آلومینیوم آندی، لایه نانو کامپوزیت، نانو متخلخل، ساماریم، نورتاب*

***چکیده:***

*در این پژوهش، لایه‌های اکسید آلومینیوم آندیک نانو متخلخل (NAAO) در محلول اسید اگزالیک به دو روش آندایزینگ نرم و نرم- سخت سنتز و لایه‌های نانو کامپوزیت اکسید آلومینیم آندی - ساماریم به روش جوشاندن لایه‌های (NAAO) در نیترات ساماریم تولید شدند. سپس، نمونه‌ها در دماهای گوناگون تحت اتمسفر آرگون باز پخت شدند. برای مشخصه‌یابی ریخت نگاری، ساختار فازی، ترازهای انرژی و طول موج‌های گسیل از لایه‌های (NAAO) و لایه‌های نانو کامپوزیت بترتیب از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف سنج نورتاب (فوتولومینسانس) استفاده شدند. نتایج به دست آمده نشان داده است که افزایش دمای باز پخت منجر به کاهش شدت فوتولومینسانس (PL) در طول موج‌های۳۹۷ و ۴۳۳ نانومتر (مربوط به تهی جاهای اکسیژن) شده است. اما شدت نورتاب از لایه‌های نانو کامپوزیت اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل – ساماریم در طول موج ۶۰۱ نانومتر افزایش شد. با تحریک لایه‌های نانو کامپوزیت تهیه شده در طول موج ۴۰۰ نانومتر، چهار باند گسیل اصلی از گذرهای پیکربندی داخلی 4F-4F از یون‌های $Sm^{3+}$ به وضوح مشاهده شد. این گذرها به ترتیب $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ (556 nm) به رنگ سبز و $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (601 nm) به رنگ نارنجی و $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (647 nm) به رنگ نارنجی مایل به قرمز و $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (709 nm) 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 است[۱]. همچنین با توجه به حساسیت شیمیایی بالای آن‌ها به علت نسبت سطح به حجم بالا، بیشتر در دستگاه‌های حساس زیستی و دستگاه‌های نوین آنالیز بر پایه مواد نانو متخلخل متمرکز شدند[۲]. از این جهت، لایه‌های آلومینای آندی متخلخل (PAA)[1] بیشتر قابل توجه هستند.

1 Porous anodic alumina



[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.7.9 ]

این لایه‌ها اغلب در صنعت و نانو تکنولوژی مانند اپتوالکترونیک، بلورهای فوتونیک، کاتالیست‌ها، حسگرها، بیو حسگرها، مواد ترموالکترونیک، فوتوکاتالیست‌ها و غیره در مقیاس نانو به علت ویژگی فیزیکی شیمیایی مناسب آن‌ها بسیار استفاده می‌شوند[۳].

روش‌های گوناگونی برای ساخت لایه‌های اکسید آلومینیوم نانو متخلخل مانند: فرسایش لیزر، کندوپاش واکنشی، (CVD)[1] 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 می‌توان 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 فن‌آوری‌های حفاظتی و خازن‌ها هستند و لایه‌های اکسید آندی نانو متخلخل بر پایه آلومینیوم را می‌توان به عنوان یک قالب مناسب برای رشد نانو مواد دیگر مانند نانو ذرات و نانو سیم‌ها استفاده کرد[۱]. علاوه بر این، اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل (NAAO)۲ می‌تواند یک نورتاب (PL) قوی را در طیف سبز- آبی از خود نشان دهد، که منشا این PL به تهی جاهای اکسیژن (VO) و یا به ناخالصی‌ها 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 نمی‌تواند 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 نمایش‌های تخت و دستگاه‌های اپتو الکترونیک توجه محققان بسیاری را به توسعه مواد نورتاب فعال شده توسط عناصر خاکی کمیاب در شکل لایه‌های نازک جذب نموده است. استفاده از یون‌های خاکی کمیاب در مواد با گاف نواری گسترده مانند: ZnO یا $Al_2O_3$ که به عنوان منابع نورتاب، پیشنهاد شدند[۴]. نورتاب عمدتا وابسته به ترازهای انرژی الکتریکی از یون‌های خاکی کمیاب است. همچنین آلومینیوم و اکسید آلومینیوم می‌تواند به عنوان یک ماده میزبان به شکل لایه نازک برای یون‌های خاکی کمیاب استفاده شود.

هدف از این پژوهش، ساخت لایه‌های اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل و بهبود بخشیدن به ویژگی نورتاب از این لایه‌ها با نزدیک کردن ناحیه جذب و انتشار از لایه‌های اکسیدی به سمت ناحیه مرئی است. این کار از طریق ساخت نانو کامپوزیت لایه‌های اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل با یون‌های خاکی کمیاب از جمله ساماریم انجام می‌شود و همچنین تاثیر دماهای گوناگون آنیلینگ بر ساختار و ویژگی نورتاب از لایه‌های نانو کامپوزیت $NAAO-Sm^{3+}$ توسط منحنی‌های PL بررسی شدند.

## ۲- فعالیت تجربی

### ۲-۱- مواد

مواد مورد استفاده در این پژوهش، ورقه آلومینیوم خالص[3]، نیترات ساماریم ۶ آبه $Sm(NO_3)_3.6H_2O$، اتانول ($C_2H_6O$)، اسید پرکلریک ($HClO_4$)، اسید اگزالیک

[1] Chemical Vapour Deposition
2 nanoporous anodic aluminum oxide

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



[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.7.9 ]

($H_2C_2O_4$)، اسید کلریدریک (HCl)، اسید فسفریک ($H_3PO_4$)، استیل استون ($C_5H_8O_2$) و کلرید مس ($CuCl_2$)، همه مواد استفاده شده مرک هستند.

## ۲-۲- سنتز لایه های اکسید آلومینیوم 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 ($HClO_4$) با نسبت ۴ به ۱ در دمای صفر درجه سانتیگراد به مدت ۵ دقیقه در ۲۰ ولت الکترو پولیش شدند، شکل ۱a[۶].

در مرحله اول نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه با دمای ۱۷ درجه سانتی‌گراد 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 نمونه‌ها به مدت ۱۲۰ دقیقه با دمای ۱ درجه سانتی گراد آندایزینگ شدند (آندایزینگ سخت)، شکل ۱b[۷]. بعد قسمت فلزی نمونه‌ها با محلول شامل کلرید مس ($CuCl_2$) + ۸ درصد HCl حذف شدند. سپس نمونه با آب بدون یون شسته شده است، شکل ۱c. در مرحله بعدی لایه سدی تشکیل شده در حین فرآیند آندایزینگ، توسط محلول اسید فسفریک ($H_3PO_4$) ۰/۵ مولار بمدت یک ساعت حذف شد [۸]. در نهایت نمونه‌ها با آب بدون یون شسته شدند، شکل ۱d.

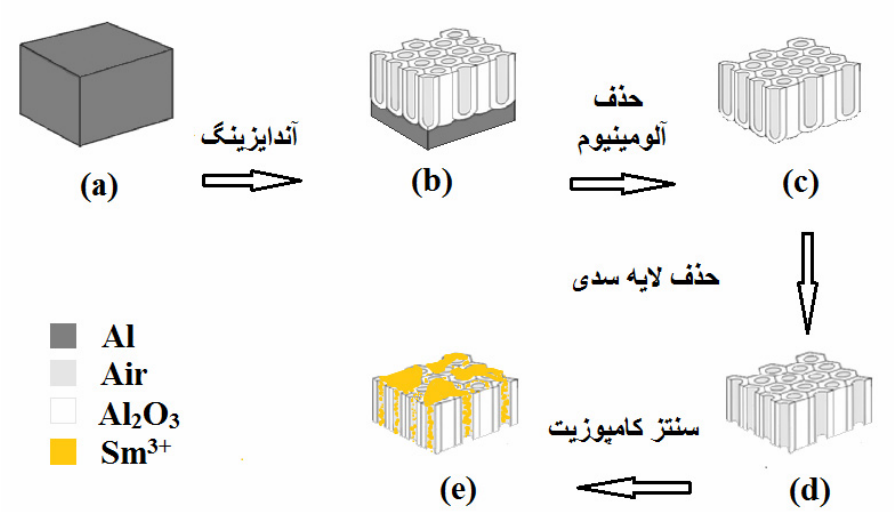
## ۲-۳- سنتز لایه نانو کامپوزیت NAAO-$Sm^{3+}$

برای ساخت لایه‌های نانو کامپوزیت NAAO – $Sm^{3+}$، لایه‌های اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل (NAAO) را در داخل محلول نیترات ساماریم ۶ آبه ($Sm(NO_3)_3.6H_2O$) با غلظت (۰/۷ مولار) به مدت ۳۰ دقیقه جوشانده شدند و سپس نمونه‌ها در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. سپس نمونه‌ها در دماهای گوناگون (۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و۱۲۰۰ درجه سانتیگراد) به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر آرگون آنیل شدند، شکل ۲e.

برای مشخصه‌یابی نمونه‌ها 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(PerkinElmer) LS55 system که تجهیز شده با یک لامپ زنون به عنوان منبع تابش برای تعیین ترازهای انرژی و طول موج‌های گسیل از لایه‌های نانو کامپوزیت استفاده شدند.

[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.7.9 ]




**شکل ۱- تصویر شماتیک از مراحل سنتز لایه‌های NAAO و لایه‌های نانو کامپوزیت $NAAO - Sm^{3+}$**

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- بررسی ریخت نگاری از لایه‌های 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 ۲a تصویر (FE-SEM) از سطح لایه اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل تهیه شده در اسید اگزالیک ۰/۳ 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 ۰/۳ مولار در دمای ۱ درجه سانتیگراد در ولتاژ ۱۲۰ ولت به مدت ۲ ساعت در شکل ۲b 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 ($D_{int}$) و قطر حفره ($D_P$) یک رابطه خطی با ولتاژ آندایزینگ دارد، با افزایش پتانسیل آندایزینگ تا ۱۲۰ ولت، شکل ۲b، 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 b و ۲a، قطر حفره‌ها، فاصله بین حفره‌ای ($D_{int}$) و ضخامت دیواره‌ها برای نمونه‌های تولید شده تحت شرایط آندایزینگ نرم به ترتیب



[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31 ]

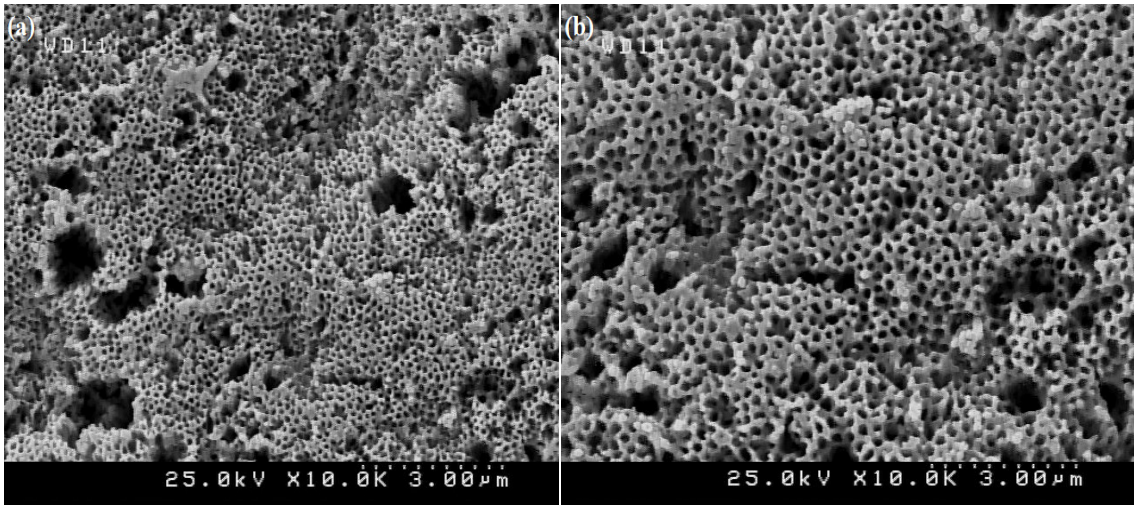
[ DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.7.9 ]

در حدود ۴۲، ۱۰۸ و ۳۳ نانومتر و تحت شرایط آندایزینگ نرم- سخت به ترتیب در حدود ۶۳، ۲۵۶ و ۹۶ نانومتر به دست آمدند.

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

$$P= (\pi/2\sqrt{3}) (D_p/D_{int})^2 \qquad (۱)$$

که در آن $D_P$ و $D_{int}$ به ترتیب قطر حفره و فاصله بین حفره‌ای (اندازه سلول) هستند[۷]. 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، b) نرم- سخت**

## ۳-۲- بررسی ریخت نگاری از لایه‌های نانو کامپوزیت $NAAO-Sm^{3+}$

تصویر (FE-SEM) از لایه‌های نانو کامپوزیت $NAAO-Sm^{3+}$ و آنیل شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر آرگون در شکل ۳a 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 می‌شود در ابتدا در اثر جوشاندن لایه‌های NAAO در محلول نیترات ساماریم، یک لایه نازک به طور تقریبا یکنواخت از یون‌های ساماریم روی سطح لایه NAAO را پوشانده است که در اثر حرارت در دمای پایین حدود ۱۰۰ درجه سانتیگراد، آب نیترات ساماریم از لایه نانو کامپوزیت $NAAO - Sm^{3+}$ 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 ۳b نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود لایه‌های جاسازی شده با ساماریم هیچ‌گونه تغییری بر ریخت نگاری،

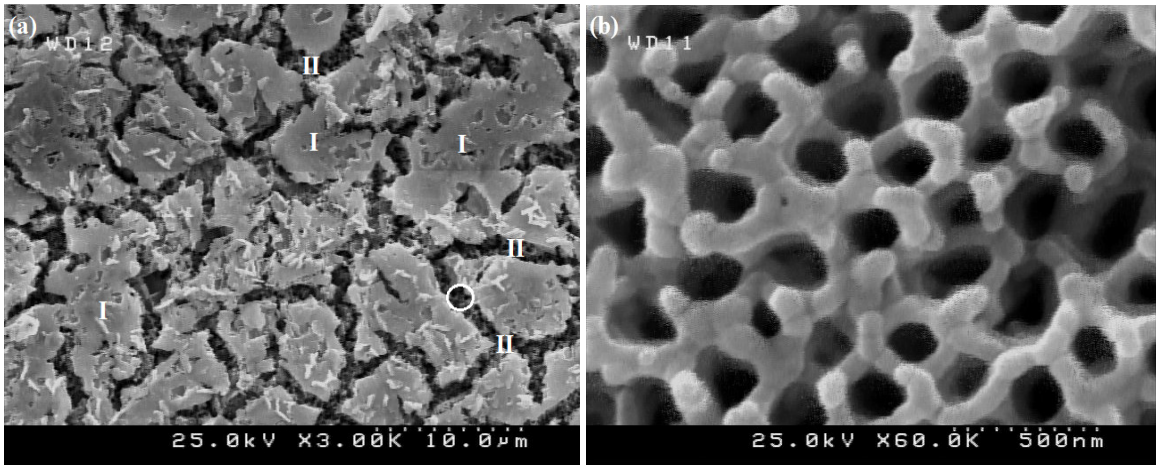


[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.7.9 ]

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

همانطورکه 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 می‌شود که یون‌های 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 $NAAO - Sm^{3+}$ آنیل شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر آرگون، b) لایه NAAO جاسازی شده با یون‌های ساماریم.**

## ۳-۳- اثر دمای آنیلینگ بر ساختار لایه‌های نانو کامپوزیت $NAAO-Sm^{3+}$

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 AAO، 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 $NAAO - Sm^{3+}$، نمونه‌ها باید تحت عملیات حرارتی قرار گیرند.

لایه‌های نانو کامپوزیت $NAAO - Sm^{3+}$ 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 Cu-Kα، $\lambda = 0.15406$ نانومتر) در شکل ۴ نشان داده

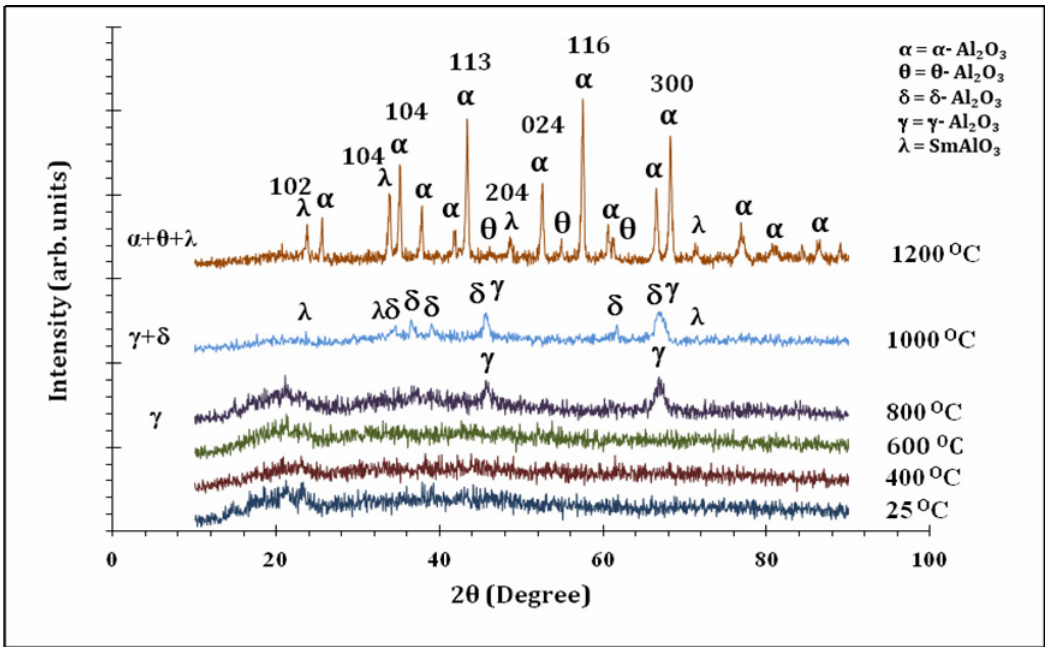


[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.7.9 ]

شدند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه‌های آنیل شده تا دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد هنوز آمورف هستند و با توجه به پایین بودن دما امکان ترکیب یون‌های ساماریم با آلومینا وجود ندارد با افزایش دمای آنیلینگ تا دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد، فازهای $\gamma$-$Al_2O_3$ ظاهر شدند که این نشان دهنده متبلور شدن بخشی از AAO است. اما متبلور شدن با افزایش بیشتر دمای آنیلینگ ادامه خواهد داشت. فازهای $\gamma$-$Al_2O_3$ و $\delta$-$Al_2O_3$ و $\lambda = SmAlO_3$ در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد مشاهده شدند و یک انتقال فاز از $\theta$-$Al_2O_3$ به $\alpha$-$Al_2O_3$ در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد انجام شده و در دمای بیشتر از ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد، فاز کامل $\alpha$-$Al_2O_3$ به دست آمده است. بنابراین، با توجه به الگوهای پراش پرتو X از لایه‌های نانو کامپوزیت در دماهای ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد، فازهای $\gamma$-$Al_2O_3$ و $\delta$-$Al_2O_3$ به دست آمده به ترتیب با کارت‌های استاندارد (JCPDS) به شماره‌های (۰۰۶۳-۰۲۹) و (۱۲۱۵-۴۶) همخوانی دارند. فازهای $\theta$-$Al_2O_3$ و $\alpha$-$Al_2O_3$ به دست آمده از نمونه‌ها برای دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به ترتیب با کارت‌های استاندارد (JCPDS) به شماره‌های (۱۰۰۹-۰۲۳) 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 پراش پرتو X از لایه‌های نانو کامپوزیت NAAO–$Sm^{3+}$ تهیه شده در ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد دو پیک تیز در زاویه های پراش (2θ) ۲۳ و ۳۳ مشاهده شدند. این پیک‌ها مربوط به ترکیب آلومینیوم و ساماریم به نام $AlO_3Sm$ یا $SmAlO_3$ است که با کارت استاندارد (JCPDS) به شماره (۰۰-۰۲۹-۰۰۸۲) همخوانی دارد.




**شکل ۴- الگوهای پراش پرتو X از لایه‌های نانو کامپوزیت (0.7 M) NAAO – $Sm^{3+}$ تهیه شده در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد (بدون فرآیند آنیلینگ) و آنیلینگ در دماهای گوناگون به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر آرگون.**



[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.7.9 ]

اندازه نانو بلورک‌ها با استفاده از رابطه 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 θها به دست آمده سپس β از هر کدام از θها بر اساس داده‌های به دست آمده، رابطه (۳) و در نهایت با رسم نمودار Lnβ در مقابل Ln(1/cosθ) به روش کمترین مربعات خطا و استفاده از عرض از مبدا این نمودارها، ln=Kλ/L، اندازه بلورک به صورت دقیق‌تر به دست می‌آید، رابطه (۴) [۱۰].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta Cos\theta} \qquad (۲$$

$$\beta = \frac{K\lambda}{LCos\theta} \qquad (۳$$

$$Ln\beta = Ln\frac{K\lambda}{L} + Ln\frac{1}{LnCos\theta} \qquad (۴$$

در این رابطه‌ها k فاکتور شکل از پراش پرتو ایکس، ۰/۹۴ است. λ طول موج پرتو ایکس مربوط به تیوب مسی، ۰/۱۵۴ 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.

## ۳-۴- بررسی ویژگی نورتاب از لایه‌های اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل تهیه شده تحت شرایط آندایزینگ نرم و نرم- سخت

در شکل ۵ طیف‌های گسیل نورتاب از لایه‌های اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل (NAAO) تهیه شده در اسید اگزالیک ۰/۳ 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 می‌شود در هر دو نمونه ۳ پیک به ترتیب، در ۳۹۷، ۴۳۳ و ۴۸۰ نانومتر ظاهر شدند. این پیک‌ها احتمالا به علت مراکز عیوب که مربوط به جای خالی اکسیژن (مراکز F) در طول موج‌های ۳۹۷ و ۴۳۳ نانومتر و یا رادیکال‌های آزاد از مراکز مربوط به ناخالصی‌های کربن (با توجه به اسید اگزالیک $H_2C_2O_4$ مصرف شده به عنوان الکترولیت) می‌باشند[۱۱]. ولی با توجه به اینکه $H_2C_2O_4$ در دماهای $T \geq 800\ ^\circ C$ تجزیه و تبدیل به CO و $CO_2$ می‌شود پس این پیک نمی‌تواند مربوط به رادیکال‌های آزاد از ناخالصی کربن باشد و در 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، $F^+$ و $F^{++}$ و شدت پیک‌ها مربوط به تمرکز تهی جاها در لایه‌های اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل است[۱۲]. در نتیجه برای بوجود آوردن مراکز رنگ در تهی جاهای اکسیژن ($V_O$) دو پیک گسیل پیشنهاد شدند: یک پیک با انرژی بالا در تقریبا ۴۰۰ نانومتر به مراکز $F^+$ ($V_O$ تک یونیزه) و یک پیک با انرژی کم در (<۴۵۰ نانومتر) به مراکز $F_0$ (جای خالی اکسیژن با دو الکترون به دام افتاده) [۱۳].

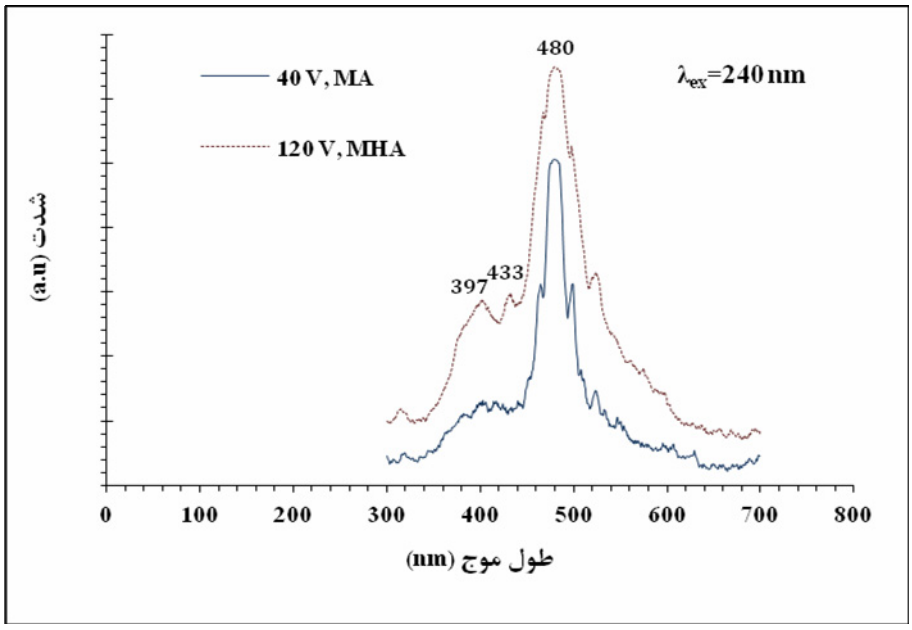
اما به طور کلی شدت طیف گسیل نورتاب از لایه‌های اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل تحت شرایط آندایزینگ



[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.7.9 ]

نرم- سخت نسبت به آندایزینگ نرم افـزایش یافتـه اسـت. این افزایش شدت در طـول مـوج‌هـای ۳۹۷ و ۴۳۳ نـانومتر بیشتر قابل ملاحضه است. با توجه به تـصویر میکروسـکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) در شکل ۵، در آندایزینگ نـرم- سـخت بـا افـزایش ولتـاژ چگـالی جریـان افزایش آهنگ رشد لایه اکسیدی ($50–70\ \mu mh^{-1}$) نـسبت به آندایزینگ نرم ($2\ \mu mh^{-1}$) افـزایش یافتـه اسـت و ایـن باعث افزایش ضخامت لایه اکسیدی در آنـدایزینگ سـخت شده است[۱۴]. همچنین با افزایش ولتاژ فاصله بین حفره‌ای و قطر حفره‌ها افزایش می‌یابند کـه ایـن منجـر بـه کـاهش تخلخل و چگالی حفره‌ها شده است. در نتیجه تهی جاهـای اکسیژن یا مراکز F بیشتر افزایش یافته است و این منجر به افزایش شدت پیک نورتاب در طول مـوج‌هـای ۳۹۷، ۴۳۳ و ۴۸۰ نانومتر از لایه‌های اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل شده است.




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

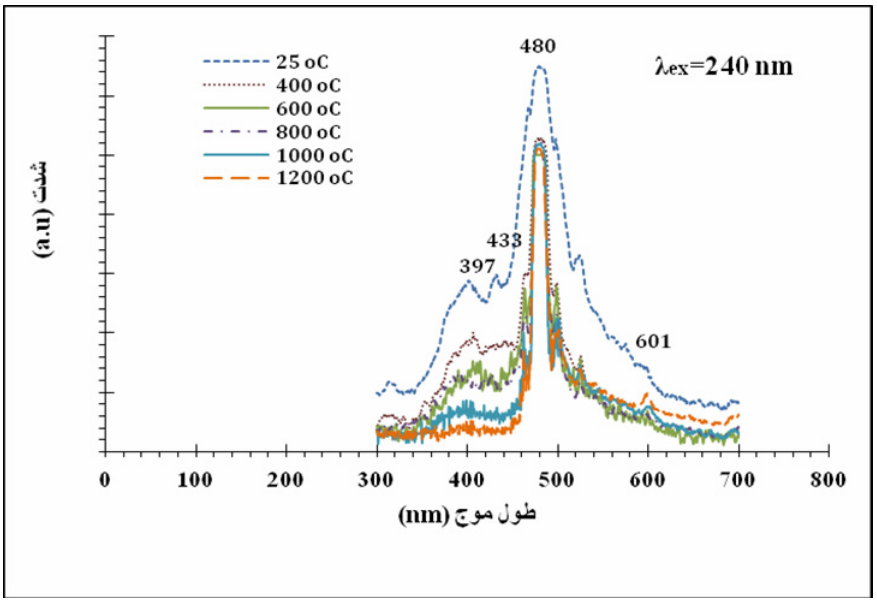
## ۳-۵- اثر دمای آنیلینگ بر ویژگی نورتاب از لایه‌های نانو کامپوزیت $NAAO–Sm^{3+}$

طیف‌های PL در دماهای گوناگون آنیلینگ از لایه‌های نـانو کامپوزیت $NAAO–Sm^{3+}$ تهیه شده در شکل ۶ نشان داده شدند. طیف‌های PL توسط یک لامپ زنون با طـول مـوج ۲۴۰ نانومتر تحریک شده اسـت. همـان‌طـور کـه مـشاهده می‌شود، به طور کلی شدت طیف نورتاب (PL) از نمونه‌های آنیل شده از دمای ۴۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد نـسبت بـه طیـف (PL) از نمونـه آلایـش شـده در دمـای ۲۵ درجـه سانتیگراد کاهش یافته است که این به دلیـل متبلـور شـدن نمونه‌ها و کاهش تهی جاهای اکسیژن (عیوب بلوری) است.



[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.7.9 ]




**شکل ۶- طیف‌های نورتاب (PL) از لایه‌های نانو کامپوزیت (0.7 M) $NAAO–Sm^{3+}$ تهیه شده در دماهای گوناگون آنیل**

همان‌طور 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 بی‌نظمی بلورها کاهش یافته است. همچنین، همانطور که مشاهده می‌شود با طول موج تحریک ۲۴۰ نانومتر یک پیک با شدت کم در طول موج ۶۰۱ نانومتر ظاهر شده است که این پیک مربوط لایه نانو کامپوزیت $NAAO–Sm^{3+}$ تشکیل شده است و با افزایش دمای آنیلینگ تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد، شدت این پیک افزایش یافته است و این می‌تواند به دلیل افزایش متبلور شدن با افزایش دما باشد.

اما تحریک با طول موج نزدیک به لبه جذب از یون‌های ساماریم، ۴۰۰ نانومتر از لایه‌های نانو کامپوزیت $NAAO–Sm^{3+}$ (0.7 M) تهیه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد یک سری گذرهایی در پیکربندی داخلی 4F-4F از یون‌های $Sm^{3+}$ به ترتیب ایجاد شدند:

$^6H_{5/2} \rightarrow {}^4H_{7/2}, {}^4K_{13/2}, {}^4F_{7/2}, ({}^6P_{5/2}, {}^4P_{5/2}), {}^4G_{9/2}, {}^4I_{9/2}, {}^4F_{3/2}$

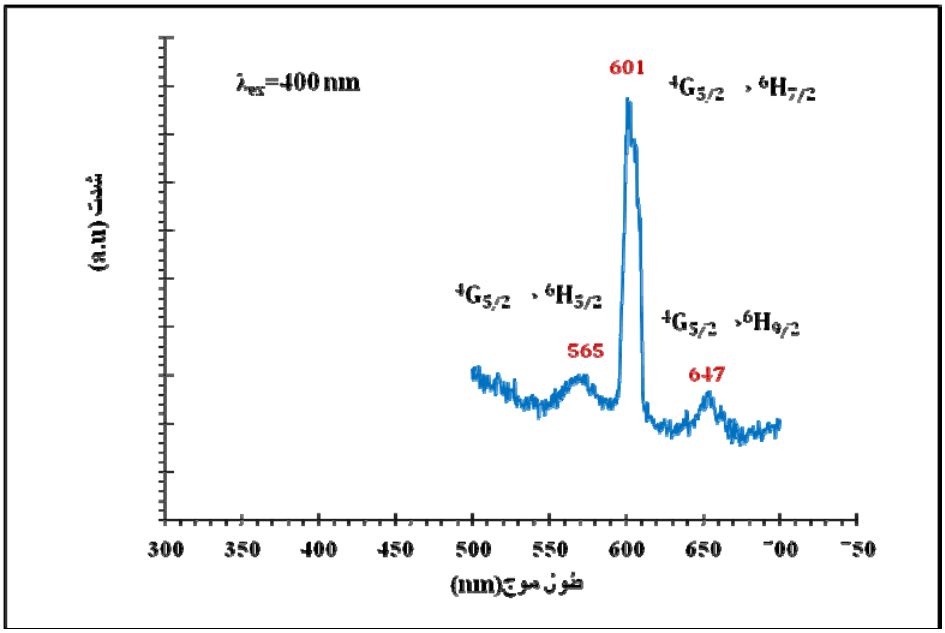
و $^4K_{13/2}, {}^4F_{7/2}, ({}^6P_{5/2},{}^4P_{5/2}), {}^4G_{9/2}, {}^4I_{9/2}, {}^4F_{3/2}$

که در شکل ۸ این گذرها 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 $^6H^J$ (J = 15/2, 13/2, 11/2, 9/2, 7/2, 5/2) و $^6F_J$ (J = 11/2, 9/2, 7/2, 5/2, 3/2, 1/2) تنزل پیدا کنند[۱۵].



[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.7.9 ]




**شکل ۷- طیف PL از لایه نانو کامپوزیت (0.7 M) $Sm^{3+}$ – NAAO تهیه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر آرگون**

همچنین بر اثر تحریک لایه ها با طول موج ۴۰۰ نانومتر شدت پیک طیف نورتاب در طول موج ۶۰۱ نانومتر افزایش یافته است، شکل ۷. همانطور که مشاهده می شود بر اثر تحریک لایه های نانو کامپوزیت (0.7 M) $Sm^{3+}$ - NAAO تهیه شده در این طول موج، چهار باند گسیل اصلی از گذرهای پیکربندی داخلی 4F-4F از یون های $Sm^{3+}$ به وضوح قابل مشاهده است. این گذرها بترتیب (556 nm) $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ به رنگ سبز و (601 nm) $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ به رنگ نارنجی و (647 nm) $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ به رنگ نارنجی مایل به قرمز و (709 nm) $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ به رنگ قرمز هستند و یک پیک با شدت زیاد در طول موج ۴۰۰ نانومتر از نمونه آلایش شده با یون های $Sm^{3+}$ ظاهر شده است. این احتمالا مربوط به پیک تحریک و یا مراکز عیوب که مربوط به جای خالی اکسیژن (مراکز $F^+$) است.

از همه این گذرها، (601 nm) $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ بیشترین گذر غالب با شدت گسیل نارنجی دارد که برای گسیل لیزر مناسب است. پیک های گسیل تیز و باریک مشاهده شده به علت اثر هم پوشانی از الکترون های $4f^6$ توسط لیگاند های خارجی است. گذر (556 nm) $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ یک گذر دوقطبی مغناطیسی ممنوع است زیرا که $\Delta J = 0$، برای مثال داشتن مقدار J یکسان و گذر (601 nm) $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ دو قطبی مغناطیسی مجاز است اما طبیعت دو قطبی الکتریکی بیشتر غالب است با قانون انتخابی $\Delta J = \pm 1$، بنابراین، این می تواند به عنوان دو قطبی مغناطیسی (MD)[1] جزئی و دو قطبی الکتریکی (ED)[2] جزئی مجاز در نظر گرفته شود،

1- Magnetic Dipole

2 - Electric Dipole

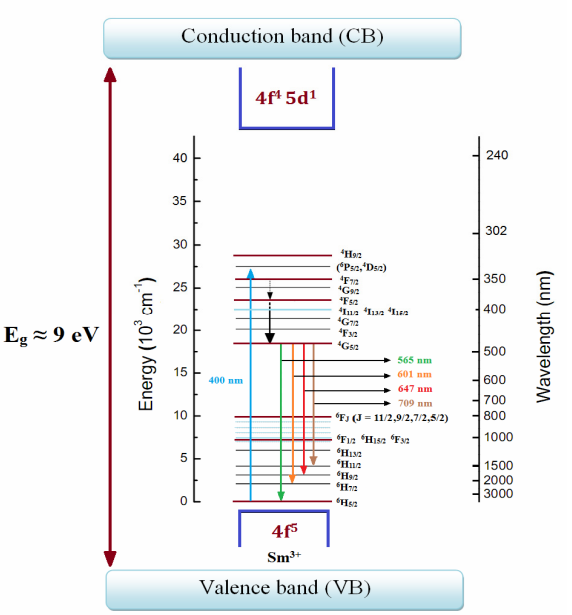


[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.7.9 ]

گذرهای دیگر شامل $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$ (647 nm) که این گذر مربوط به دو قطبی الکتریکی با $\Delta J=\pm2$ با شدت متوسط و $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{11/2}$ (709 nm) یک گذر ممنوع با $\Delta J=\pm3$ و شدت ضعیف است. خطوط فلورسانس از $Sm^{3+}$ جفت ممنوع هستند، اما آن‌ها می‌توانند مشاهده شوند با تخطی جفت برای گذرهای دوقطبی $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$ از $\Delta J=0, \pm1$، این تفکیک از قانون انتخابی می‌تواند به علت پیوند زنی از حالت 4F خاکی کمیاب با نزدیک‌ترین لایه همسایه باشد[۱۵].

همچنین جاسازی یون‌های ساماریم لایه‌های اکسید آلومینیوم آندی نانومتخلخل می‌تواند 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 یون‌های $Sm^{3+}$ را در شکاف نوار ممنوعه از لایه اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل (NAAO) در شکل ۸ نشان داده شده است. در حقیقت با توجه به ساختار آلومینا ($Al_2O_3$) و همچنین تهی جاهای اکسیژن و پوندهای ناقصی که روی سطح لایه‌های اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل (NAAO) در طی فرآیند آندایزینگ آلومینیوم ایجاد شدند، در اثر دمای دمای بازپخت تحت اتمسفر خنثی (آرگون) یون‌های ساماریم ($Sm^{3+}$) بصورت جانشین یا بین نشین در داخل ساختار آلومینا نفوذ کردند و این جانشینی یون‌های $Sm^{3+}$ در ساختار آلومینا باعث آلایش لایه اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل و همچنین تشکیل لایه نانو کامپوزیت $SmAlO_3$ در بخشی از لایه NAAO شده است. این باعث می‌شود که در اثر طول موج برانگیختگی از لایه‌های نانو کامپوزیت، در طی 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 $^6H_{5/2}$ از گذرهای پیکربندی داخلی 4F-4F از یون‌های $Sm^{3+}$ صورت می‌گیرد 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 $Sm^{3+}$ در شکاف نوار ممنوعه از لایه اکسید آلومینیوم آندی نانو متخلخل (NAAO)**

## ۴- نتیجه‌گیری

- با افزایش دمای آنیلینگ برای لایه‌های نانو کامپوزیت NAAO – $Sm^{3+}$ (0.7 M) تهیه شده، شدت طیف نورتاب در طول موج‌های ۳۹۷، ۴۳۳ و ۴۸۰ نانومتر به



[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.7.9 ]

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 $NAAO - Sm^{3+}$ است. شدت این پیک‌ها با افزایش دمای آنیلینگ تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد افزایش یافتند و این به دلیل افزایش متبلور شدن با افزایش دما است.
- بر اثر تحریک در طول موج ۴۰۰ نانومتر از لایه‌های نانو کامپوزیت $NAAO - Sm^{3+}$ (0.7 M)، سه باند گسیل PL اصلی، در ارتباط با گذرهای اوربیتال‌های داخلی 4F-4F از یون‌های $Sm^{3+}$ مشاهده است. این گذرها به ترتیب $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$(556 nm) به رنگ سبز و $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (601 nm) به رنگ نارنجی و $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (647 nm) به رنگ قرمز هستند.

## مراجع


[1] 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, 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 self-ordered 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




[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.7.9 ]

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 ($Sm^{3+}$, $Dy^{3+}$): $Li_2O$–LiF–$B_2O_3$–CdO glasses", Elsevier Journal of Luminescence, Vol. 147, pp. 63-71, (2014).



[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.7.9 ]