ݱݹ**ݥݾ ݥݐ**ݬݒݤ

مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران، جلد ۱۳، شمارهٔ ۴، زمستان ۱۳۹۲

تأثیر لایههای مختلف اکسید بر خواص حسگری فیلم آلومینای آندی نانو حفرهدار

حامد عباسیان'، محمد الماسی کاشی'، عبدالعلی رمضانی' و علی خیاطیان'

۱. پژوهشکدهٔ علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان ۲. دانشکدهٔ فیزیک، دانشگاه کاشان

(دریافت مقاله: ۸/۱۰/۰ ۱۳۹۰ ؛ دریافت نسخهٔ نهایی: ۱۳۹۲/۵/۳)

چکیدہ

در کار حاضر، قالب اکسید آلومینیوم آنده شده به وسیلهٔ روش آندهٔ نرم شتابدار و در اسید فسفریک ۶/۵ مولار و با ولتاژ آنده ۱۷۵ ولت ساخته شد. قطر حفرهها توسط سونش شیمیایی نمونهها در اسید فسفریک ۵/۵ مولار و در مدت زمانهای مختلف ۸ ۱۶، ۳۲ و ۴۰ دقیقه افزایش داده شد. بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان داد که قطر حفرهها با زمان سونش به صورت نمایی افزایش مییابد. با لایه نشانی الکترودهای نقره روی نمونهها و سپس با استفاده از یک مدار RC برای طیف سنجی امپدانسی، مشخصات حسگری نمونههای ساخته شده نسبت به مورد بررسی قرار گرفت. اندازه گیریها نشان داد که بیشترین میزان پاسخ حسگری نسبت به رطوبت مربوط به حسگر شاخته شده توسط نمونه با ۴۰ دقیقه سونش می باشد. برای این حسگر آستانهٔ رطوبت نسبی قابل آشکار سازی ۳۰ درصد و زمان پاسخ و بازیافت به ترتیب ۸ و ۲ ثانیه بود.

واژههای کلیدی: آنده، آلومینای نانوحفرهدار، حسگر رطوبت، سونش شیمیایی، طیف سنجی امپدانسی

۱. مقدمه

حسگرهای رطوبت یکی از انواع مهم حسگرهای گازی تو میباشند. با توجه به آن که فضای اطراف زمین همواره دارای مقدار متفاوتی رطوبت میباشد و نیز مولکولهای آب قابلیت س جذب بر سطوح مختلف را دارا میباشند. لذا اندازه گیری و کنترل رطوبت هوا نقش مهمی را در بهبود کیفیت زندگی و رشد صنعتی ایفا مینماید. سالها است که حسگرهای رطوبت و به علت کاربردهای گسترده در حوزههای مختلفی از قبیل انبار ن ن

فضایی، هواشناسی، نگهداری تجهییزات صنعتی و غیره مورد توجه قرار گرفتهاند [۱–۴].

معمولاً سازو کار حسگری در حسگرهای الکتروشیمیایی بر پایهٔ سنجش مشخصه ولتاژ، جریان، رسانندگی یا امپدانس می باشد. هنگامی که این حسگرها در معرض شارش گاز قرار می گیرند مولکولهای گاز با سطح حساس آنها واکنش داده و با تغییر تعداد و یا میزان تحرک حاملهای بار مقدار امپدانس (رسانندگی) آنها را تغییر می دهند. تغییر نسبی در امپدانس (رسانندگی) متناسب با تغییر نسبی در تراکم مولکولهای گاز پیرامونی می باشد. البته میزان تغییر

در امپدانس علاوه بر تراکم مولکول های گاز، به نوع و قدرت برهم کنش بین مولکول های گاز با سطح حساس حسگر نیز بستگی دارد. پس با انتخاب سطح حساس مناسب می توان پاسخ و تمیز پذیری حسگر را برای یک گاز مشخص اصلاح و به حد استاندارد مورد نظر رساند. بنابراین در سال های اخیر بخش گسترده ای از تحقیقات انجام شده بر روی حسگرها، به طراحی و ساخت مادهٔ مناسب برای حسگری با قابلیت تمیز پذیری یک نوع خاص از گاز معطوف گردیده است. از جمله این حسگرها می توان به حسگرهای پلیمری [۵ و ۶] و سرامیکی [۷ و ۸] اشاره نمود. این حسگرها به علت سهولت در ساخت و هزینهٔ نسبتاً پایین آنها بیش از سایر حسگرها مورد استفاده قرار گرفته اند.

علی رغم پی شرفت های حاصل شده در زمین ولید سنسورهای گازی بر پایهٔ لایه های نازک، در سال های اخیر با رشد و توسعه فناوری نانو و بهینه ساختن حسگرهای گازی به کمک نانوساختارها از جمله ساختارهای نانو حفره و نانوسیم انتظار می رود پارامترهای مهم حسگری نظیر پاسخ و زمان پاسخ به دلیل افزایش نسبی سطح مؤثر در آنها به طور قابل ملاحظهای (تا ده ها مرتبه) بهبود یابند.

از چند دههٔ پیش استفاده از آلومینای آندی به عنوان حسگر رطوبت به دلیل برخورداری از ساختار نانو حفره دار با سطح مؤثر بسیار زیاد و نیز ویژگی های نیمه رسانایی مطلوب مورد توجه بوده است [۹–۱۳]. حسگر Al₂O₃ به عنوان یک ابزار مهم و کاربردی در اندازه گیری و کنترل رطوبت در صنایع و سیستم های کنترل شرایط محیطی شناخته شده است. تا کنون تحقیقات زیادی در زمینه اصلاح و افزایش پاسخ این نوع حسگر انجام شده است تا قابلیت آن را برای فعالیت در بازه های رطوبتی خاص و حوزه های مختلف صنایع، کشاورزی و نیز فرایندهای کنترلی افزایش و بهبود بخشند. همچنین به نانو حفره دار، مطالعات وسیعی برای درک و شناخت عملکرد و سازو کار حسگری در آنها انجام شده و خصوصیات حسگری این ساختار توسط محققان متعددی گزارش شده است [۱–۲۲]. در این تحقیق با ساخت حسگرهای بر پایه فیلم آلومینای

نانوحفرهدار که به روش آنده نرم شتابدار ساخته شده بود تأثیر لایههای مختلف اکسید تشکیل شده در طی فرایند آنـده کـردن بر روی خواص حسگری نمونهها مورد مطالعه قرار گرفت.

۲. روش ساخت

در این فعالیت برای ساخت فیلمهای آلومینای نانو حفرهدار از آنده کردن نرم شتاب دار استفاده شد. پیش از آنده کردن، فیلمهای آلومینیومی خالص (با خلوص ۹۹/۹۹٪ و دارای ضخامت و قطر به ترتیب ۵٫۰ و ۱۲ میلی متر) توسط استون و آب دوبار تقطیر شسته شد. برای ایجاد سطحی کاملاً صاف و صیقلی، نمونهها در مخلوط اتانول و اسید پرکلریک و در جریان ثابت ۱۰۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع الکتروپولیش شدند. برای انجام آنده کردن نرم شتاب دار، راکتور آنده کردن به گونهای طراحی شد که سطحی از نمونه که در معرض اسید فسفریک است در دمای ثابت صفر درجهٔ سانتی گراد نگه داشته شود در حالی که دمای پشت نمونه از قابلیت تغییر برخوردار باشد. آنده کردن در محیط اسید فسفریک ۶٫۰ مولار و در طی مراحل متوالی زیر انجام شد:

مرحلهٔ اول: در حالی که دمای جلو و پشت نمونه در صفر درجـهٔ سانتی گراد نگهداشته شده بود نمونه به مدت ۵ دقیقه تحت اختلاف پتانسیل ۲۵ ولت آنده گردید. در این مرحله از آنده کردن با تشکیل یک لایـهٔ اکسید روی سطح نمونـه امکـان آن فـراهم می شود تا بتوان در مراحل بعد، ولتاژ آندی را بدون وارد آمدن هیچ گونه آسیبی به نمونه بالا برد. مرحلهٔ دوم: بدون ایجـاد تغییـر در دمای جلو و پشت نمونه، ولتاژ اعمالی با نرخ ثابت از ۲۵ ولت تا ۱۷۵ ولت و در مدت زمان ۵ دقیقه افزایش داده شد. مرحلهٔ سوم: در این مرحله دمای پشت نمونه با نـرخ ثابـت یـک درجه در دقیقه از صفر تا ۲۳ درجهٔ سانتی گراد بالا برده شد. ایس درحالی بود که دمای جلو نمونه در صفر درجهٔ سانتی گراد ثابت نگهداشته شده بود. مرحلهٔ چهارم: از این زمان به بعد آنده کردن تحت شرایط ثابت (دمای جلو نمونـه صفر درجـه سانتی گـراد، دمای پشت نمونه ۲۳ درجهٔ سانتی گراد و ولتاژ آندی ۱۷۵ ولت) ادامه یافت به گونهای که آنده کردن به مدت ۹۰۰۰ ثانیه طول کشید. به روش شرح داده شـده در بـالا، پـنج نمونـه بـا شـرایط



شکل ۱. تصویر سیستم تزریق رطوبت و اندازه گیری ویژگیهای حسگری رطوبت.



شکل ۲. تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی از کف حفرهها در نمونـهٔ آنده شده و بدون سونش (تصویر ۳μ۳×۳μ۳).

یکسان آنده شدند. به منظور بررسی تأثیر افزایش قطر حفره ها، ۴ نمونه به طور جداگانه داخل محلول اسید فسفریک نیم مولار و در دمای ۳۰ درجهٔ سانتی گراد و در مدت زمان های ۸، ۱۶، ۳۲ و ۴۰ دقیقه سونش شدند و یک نمونه بدون تغییر قطر نگهداشته شد. ریخت سطح و اندازهٔ حفره ها توسط میکروسکوپ های نیروی اتمی و الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت.

برای استفاده از نمونه ها به عنوان حسگر، به روش تبخیر به وسیله باریکه الکترونی دو الکترود به شکل نیم دایره و از جنس نقره روی سطح نمونه ها نشانده شد و سپس توسط چسب نقره دو سیم مسی به الکترودها متصل گردید. به منظور بررسی ویژگی های حسگری نمونه ها نسبت به رطوبت، از سیستم نشان داده شده در شکل ۱ استفاده شد. حسگرها در مدار الکتریکی



شکل ۳. تصاویر SEM از سطح مقطع نمونهها که در مدت زمانهای مختلف سونش شدهاند. (a) بدون سونش و (b)، (c)، (b) و (e) به ترتیب مربوط به نمونههای سونش شده به مدت ۸ ۱۶، ۳۲ و ۴۰ دقیقه.

شامل یک منبع ولتاژ متناوب قرار داده شدند و تغییرات امپدانسی آنها در رطوبتها و فرکانسهای مختلف اندازه گیری گردیدند.

۳. نتایج و بررسیها

در شکل ۲ تصویر توپوگرافی از کف حفرههای نمونه آنده شده و بدون سونش که توسط میکروسکوپ نیروی اتمی تهیه شده نشان داده شده است. فاصلهٔ بین حفرهای در این نمونه حدود ۳۵۰ نانومتر می باشد.

در شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع نمونههای مختلف نشان داده شده است. با استفاده از تصاویر شکل ۳ قطر حفرهها در نمونههای سونش شده محاسبه و برحسب زمان سونش در شکل ۴ آورده شده است. همان گونه



شکل ۵. منحنی تغییرات پاسخ برحسب رطوبت نسبی برای نمونهها با زمانهای عریض شدگی متفاوت در فرکانس Hz.

می توان میزان تغییرات تخلل سطح را توسط کمیت درصد حفرهای بودن P با رابطهٔ (۱) مشخص نمود:

$$P = \frac{-\frac{1}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{3}} (\frac{r}{D_C})^2 \times 100\% \qquad (1)$$

در این رابطه r شعاع حفره و D_c فاصلهٔ بین حفرهای است. در شکل ۴ تغییرات درصد حفرهای بودن برحسب زمان سونش نشان داده است. با افزایش زمان سونش از صفر تا ۴۰ دقیقه، درصد حفرهای بودن از ۴٫۶ ٪ به ۳۴٫۸ ٪ افزایش یافته است.

از آنجا که لایهٔ سطحی حسگرها نقش اصلی را در خواص حسگری آنها ایفا می نمایند لذا پیش بینی شد که حسگرها با سطوح متفاوت از لحاظ جنس و ترکیب شیمیایی (لایههای مختلف آلومینا) باید دارای خواص حسگری متفاوتی باشند. از طرفی می توان گفت که درصد حفرهای بودن با پاسخ حسگر ارتباط مستقیم دارد.

به منظور بررسی تأثیر جنس لایه های مختلف آلومینا بر خواص حسگری، پاسخ حسگرهای مختلف نسبت به مقادیر متفاوت رطوبت اندازه گیری شد. در شکل ۵ منحنی تغییرات پاسخ نمونه ها برحسب رطوبت نسبی که در فرکانس ۱۱۰ هرتز اندازه گیری شده نشان داده شده است. در اینجا تغییر نسبی امپدانس به عنوان پاسخ حسگر در نظر گرفته شده است. تفاوت پاسخ حسگرها در رطوبت های زیر ۵۰٪ بسیار جزیی است. در حالی که این تفاوت با افزایش رطوبت تا ۹۰٪ به تدریج افزایش



شکل ۴. منحنی تغییرات اندازه قطر حفرهها و درصد حفرهای بودن برحسب زمان سونش.

که از نمودار مشخص است می توان یک منحنی نمایی صعودی از نقاط مشخص شده عبور داد که از رابطهای به صورت پیروی می نماید. در این رابطه $D = A + Be^{t/c}$ اندازهٔ قطر حفره و مدت زمان سونش شیمیایی و A، B و C مقادیر ثابتی می باشند که به ترتیب برابر ۲۵٬۴۴۸۹، ۵۴٬۵۱۱۳ و ۳۲/۰۰۴۵۸ هستند. افزایش نمایی قطر حفرهها با زمان سونش نشان می دهد که سرعت حل شدن فیلم اکسید آلومینا در دیوارهٔ حفرهها با گذشت زمان افزایش می یابد. همچنین ایـن پدیده نشان میدهد که حل شدن آلومینا در دیواره حفرهها به صورت لايه لايه بوده و نيز سرعت حل شدن لايههاي مختلف متفاوت مي باشد. از آنچه که در بالا بیان شد مي توان نتیجه گرفت که جنس و ترکیب شیمیایی لایـه هـای مختلـف آلومینا که در طی فرایند آنده کردن تشکیل شدهاند به تـدریج تغییر مینمایند به گونهای که مقاومت لایهها در برابر خوردگی از سطح به سمت عمق دیوارهٔ حفرهها کاهش و لذا سرعت انحلال افزايش مي يابد. جنس لايه هاي مختلف آلومینای آندی وابسته به میزان نفوذ آنیون،های فسفات در آنها متفاوت خواهد بود. در لایههای سطحی که میـزان نفـوذ آنیون بیشتر از لایـههای داخلی (خـالص تـر) اسـت میـزان استحكام لاية اكسيد بيشتر مي باشد. شايان ذكر است كه تغيير جنس لایه ها توسط جوی و همکارانش نیز گزارش شده است [۲۲].

www.SID.ir



می باشند. با قرار گرفتن حسگر در معرض رطوبت، مولکول های آب می تواند توسط سطح فیلم و نیز دیـوارهٔ حفـرههای اکـسید آلومینا جذب سطحی گردند. با افـزایش قطر حفـرهها امکان تزریق رطوبت به داخل آنها افزایش یافته و از طرف دیگـر سطح مؤثر حسگر دستخوش تغییر میگردد. همچنین با افـزایش زمان سونش و لایه برداری از سطح اکسید داخل حفرهها، جنس دیواره تغییر نموده و استحکام آن کاهش مییابد. با توجه به عوامل بیان شده، با سونش نمونه در اسید فـسفریک و بـه مـدت ۴۰ دقیقـه قابلیت جذب و واجذب مولکول های آب توسط سطح دیوارهها افزایش یافته و بنابراین میـزان پاسخ حـسگر افـزایش و آستانه حسگری در آن به رطوبت ۳۰٪ کاهش یافته است.

۴. نتیجهگیری

پاسخ حسگرهای ساخته شده بر پایه فیلم آلومینای آندی که به روش آنده کردن نرم شتابدار در اسید فسفریک ساخته شدهاند وابسته به جنس لایه اکسید در سطح فیلم و دیواره حفرهها میباشد. از آنجایی که فیلم آلومینای نانو حفرهدار دارای ساختار لایه لایه با جنس متفاوت میباشد، این با کنترل زمان سونش شیمیایی فیلم آلومینای آندی و لایه برداری دقیق از دیواره حفرهها می توان به حسگرهایی با قابلیت حسگری دلخواه از نظر پاسخ و زمانهای پاسخ و بازیافت دست یافت.



شکل ۶. منحنیهای تغییرات امپدانس برحسب رطوبتهای نسبی مختلف در فرکانسهای مختلف برای حسگر با ۴۰ دقیقه سونش.

می یابد. از بررسی پاسخ حسگرهای مختلف در بازهٔ رطوبتی بالای ۵۰٪ می توان دریافت که با افزایش زمان سونش از صفر به ۱۶ دقیقه پاسخ حسگری نمونه ها کاهش و از ۱۶ تا ۴۰ دقیقه پاسخ روند صعودی را خواهد داشت. حسگر ساخته شده روی فیلم آلومینا آندی با ۴۰ دقیقه سونش بیشینه پاسخ را از خود نشان می دهد به گونه ای که پاسخ حسگر در رطوبت نسبی ۹۰٪ حدود ۳۵ می باشد. همچنین این حسگر قابلیت آشکارسازی دارای حداقل رطوبت ۳۰٪ می باشد.

در شکل ۶ منحنی های تغییرات امپدانس بر حسب رطوبت های نسبی مختلف و در فرکانس های متفاوت برای حسگر بهینه، یعنی نمونهٔ با ۴۰ دقیقه سونش، نشان داده شده است. این نمودار نشان می دهد که با افزایش فرکانس، تغییر امپدانس مدار یا به عبارتی پاسخ کاهش می یابد. در شکل ۷ منحنی تغییرات زمان پاسخ و بازیافت برای حسگرها نشان داده شده است. همان طور که دیده می شود زمان پاسخ و بازیافت از مرتبهٔ کمتر از ۱۰ ثانیه است که در گزارش ها قبلی کمتر به آنها دست یافتهاند و از نکات بارز کار حاضر می باشد.

عوامل مختلفی بر نرخ و میزان پاسخ حسگرهای رطوبت ساخته شده بر پایهٔ آلومینای آندی تأثیر گذار میباشند. در حسگرهای ساخته شده در این پژوهش، قطر حفرهها، مقدار سطح مؤثر و جنس اکسید آلومینا که توسط سونش شیمیایی قابل کنترل هستند، کمیتهای مؤثر بر خواص حسگری رطوبت

مراجع

Actuators B 66 (2000) 63.

- 13. S Chatterjee, S Basu, and S Bandyopadhay, *Review* of Scientific Instruments **72** (2001) 2792.
- 14. F Ansbacher and A C Jason, *Nature* **171** (1953) 177.
- 15. R Nahar, V Khanna and W Khokle, J. *Phys.* D: *Appl. Phys.* **17** (1984) 2087.
- 16. MGKovac, D Chleck, and P Goodman, *Solid State Technol.* **21** (1978) 35.
- 17. V Khanna and R Nahar, Surface Science 28 (1987) 247.
- 18. A Madany, P Jasinski, and G Jasinski, *Proc. SPIE* (2006) 6348.
- 19. D Saha, K K Mistry, and R Giri, *Sensors and Actuators* B 109 (2005) 363.
- 20. Y Kima, B Junga, and H Leea, Sensors and Actuators B 141 (2009) 441.
- 21. Y Lujun, Z Maojun, and H Li, *Nanotechnology* **20** (2009) 395501.
- 22. J Choi, Y Luo, and R Wehrspohn, *Journal of Applied Physics* 94 (2003) 4757.

- 1. B Kulwicki, *Journal of American Ceramic Society* **74** (1991) 697.
- 2. H Arai and T Seiyama, "Sensors: A Comprehensive Survey", VCH, Weinheim **3** (1992) 981.
- 3. N Yamazoe and Y Shimizu, *Sensors and Actuators* B **10** (1986) 379.
- 4. I Bearzotti, L Fratoddi, and S Palummo, *Sensors and Actuators* B **76** (2001) 316.
- 5. Y Sakai and Y Sadaoka, *Sensors and Actuators* B **35** (1996) 85.
- C Grimes and D Kouzoudis, Sensors and Actuators A 84 (2000) 205.
- 7. E Traversa, Sensors and Actuators B 23 (1995) 135.
- 8. T Seiyama, N Yamazoe, and H Arai, *Sensors and Actuators* A **4** (1983) 85.
- 9. L Ketron, Ceramic Bulletin 68 (1989) 860.
- 10. S Basu, S Chatterjee, and M Saha, *Sensors and Actuators* B **79** (2001) 182.
- 11. G Sberveglieri, R Anchisini, and R Murri, *Sensors* and Actuators B **32** (1996) 1.
- 12. L H Mai, M Hoa, and N T Binh, Sensors and

Iranian Journal of Physics Research, Vol. 13, No. 4, 2014

The effect of different oxide layers on the sensing properties of anodic alumina nanoporous film

H Abasian¹, M Almasi Kashi², A Ramazani², and A Khayatian²

Institute of Nanoscience and Nanotechnology, Kashan University, Kashan, Iran
Institute of Physics, Kashan University, Kashan, Iran

(Received 29 December 2011 ; in final form 25 July 2013)

Abstract

In the present work, anodized aluminum oxide template was prepared by accelerated mild anodization technique in 0.6M phosphoric aside and 175 V, anodization voltage. Pore widening was performed by chemical etching in 0.5M phosphoric acid for 8, 16, 32, 40 minutes. Scanning Electron Microscopy (SEM) images showed the pores, diameter exponentially increases with etching time. By depositing silver contacts on the prepared samples and using an RC circuit for applying impedance spectroscopy, the characteristics of the humidity sensor based on constructed samples were investigated. The maximum response was seen for the sample etched for 40 minutes. For this sample, the detectable threshold of relative moisture was 30% and the response and the recovery time were 8, 2 seconds, respectively.

Keywords: alumina nanoporous, humidity sensor, chemical etch, impedance spectroscopy, response

For full article, refer to the Persian section