



مشخصه‌یابی آلومینای متخلخل آندی به روش آنالیز با باریکه‌ی یونی

فربا مخلص‌گرامی^{۱*}، امیدرضا کاکویی^۲، سعید محمدی^۱

۱. گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، صندوق پستی: ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵، تهران - ایران

۲. پژوهشکده‌ی فیزیک و شتابگرها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۳۶-۱۴۳۹۵، تهران - ایران

چکیده: اکسید آلومینیم متخلخل به دلیل خواص یگانه‌ی خود، کاربرد گسترده‌ای در فن آوری دارد. کیفیت لایه‌ی متخلخل، ضخامت این لایه، چگالی و اندازه‌ی خلل‌ها، نقش تعیین‌کننده‌ای در عملکرد این ماده‌ی پیشرفته دارند. اندازه‌گیری مستقیم و غیرمخرب ویژگی‌های لایه‌ی متخلخل به منظور کنترل فرایند ساخت و بهبود عملکرد آن، از چالش‌های پیش‌روی پژوهشگران است. در این پژوهش، سعی شده است تا با استفاده از توانمندی آنالیز به وسیله‌ی باریکه‌ی یونی، برخی از مشخصات اکسید آلومینیم متخلخل تعیین شود. به این منظور از روش‌های پس‌پراکندگی کشسانی (EBS)، آشکارسازی ذرات پس‌زده از برخورد کشسان (ERD) و برهم‌کنش هسته‌ای (NRA) برای مشخصه‌یابی آلومینای متخلخل و مقایسه‌ی آن با نمونه‌ی آلومینای غیرمتخلخل استفاده شده است. با استفاده از روش EBS ترکیب‌های عنصری، ناخالصی‌ها و نمایه‌ی عمقی عناصر؛ با استفاده از روش NRA غلظت عناصر اکسیژن و کربن در نمونه؛ و با روش ERD نمایه‌ی عمقی هیدروژن موجود در نمونه‌ها، اندازه‌گیری شده است. علاوه بر این، با استفاده از روش آنالیز پس‌پراکندگی باریکه‌ی یونی تشدید $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ ، تحلیل ساختاری تخلخل بررسی شده است.

کلیدواژه‌ها: اکسید آلومینیم متخلخل، آنالیز با باریکه‌ی یونی، میزان تخلخل، برهم‌کنش تشدید، نمایه‌ی عمقی

Characterization of Anodic Porous Alumina by Ion Beam Analysis Method

F. Mokhles Gerami^{1*}, O. Kakuee², S. Mohammadi¹

1. Department of Physics, Payame Noor University, P.O.Box: 19395-3697, Tehran - Iran

2. Physics & Accelerator Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, P.O.Box: 14395-836, Tehran - Iran

Abstract: Porous aluminum oxide due to its unique properties has a wide range of applications in technology. The quality of porous layer, its thickness as well as the size and density of pores, have crucial rule in the performance of this advanced material. Direct and nondestructive measurement of specifications of the porous layer is among the challenges facing the researchers in controlling its fabrication process and improvement of its performance. In this research work, we have tried to employ the capabilities of ion beam analysis techniques to determine certain characteristics of the porous aluminum oxide layer. For this purpose, the techniques of elastic backscattering spectroscopy (EBS), elastic recoil detection (ERD) analysis, and nuclear reaction analysis (NRA) have been employed for characterization of porous alumina and its comparison with nonporous alumina. Using the EBS technique, elemental composition, impurities and depth profiles of elements in the sample are measured. By the NRA technique, oxygen and carbon concentrations in the sample are determined; and by using the ERD technique, the depth profile of the existing hydrogen in the sample is measured. Moreover, by employing the resonant ion beam scattering analysis of $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$, structural analysis of the porosity is investigated.

Keywords: Porous Aluminum Oxide, Ion Beam Analysis, Porosity, Resonance Reaction, Depth Profile

*email: faribagerami@gmail.com



۱. مقدمه

اکسید آلومینیم متخلخل، به دلیل خواص حجمی-سطحی و ساختار یگانه‌ی خود، کاربردهای بسیاری در فن آوری و پژوهش، در زمینه‌های مختلفی نظیر الکترونیک، فوتونیک، حس گرها، کاتالیزها، قالب‌های نانومواد، جداکننده‌ی مولکولی، تولید و ذخیره‌سازی انرژی دارند [۱-۴]. وجود خلل‌ها در ماده باعث می‌شود که ماده، خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی مفیدی داشته باشد، به طوری که همان ماده‌ی یکپارچه و بدون خلل، فاقد آن خواص است. ضمناً با تغییر ساختار خلل‌ها، این خواص نیز تغییر می‌کنند. نانوموادهای مختلف با میزان تخلخل، توزیع اندازه‌ی خلل و ترکیب‌های متفاوت، دارای خواص مختلفی هستند که بر همین اساس در کاربردهای متفاوتی از آنها استفاده می‌شوند. بنابراین دانش ابعاد خلل به همراه کمیت‌هایی نظیر مساحت سطح ویژه، میزان تخلخل و چگالی و کیفیت لایه‌ی متخلخل از اهمیت خاصی برخوردارند [۵].

بر اساس دسته‌بندی IUPAC^(۱) و با توجه به قطر متوسط خلل‌ها، ساختار تخلخل به سه نوع میکرو، مزو و ماکرو دسته‌بندی شده است. خلل‌های با قطر کوچک‌تر از ۲ nm را میکرو، ۲ تا ۵۰ nm را مزو و بزرگ‌تر از ۵۰ nm را ماکرو می‌نامند. در کاربردهای پژوهشی و صنعتی از روش‌های مختلفی برای مشخصه‌یابی مواد متخلخل استفاده می‌شود. مهم‌ترین و متداول‌ترین این روش‌ها عبارتند از: میکروسکوپ‌های الکترونی (SEM^(۲) و TEM^(۳)) و نیروی اتمی (AFM)^(۴) که برای تعیین مورفولوژی و شکل، اندازه و نحوه‌ی قرارگیری حفره‌ها در سطح ماده‌ی متخلخل قابل استفاده است و فقط برای اندازه‌گیری خلل‌های منظم [۶] کاربرد دارند. هم‌چنین روش BET^(۵) [۷] و تخلخل سنج جیوه‌ای [۸] از جمله‌ی این روش‌ها هستند که در آن از ماده‌ی واسط برای تعیین توزیع اندازه و حجم خلل‌ها، و سطح ویژه‌ی نمونه‌های متخلخل استفاده می‌شوند. استفاده از روشی غیرمخرب که توانایی تعیین ویژگی‌های ماده‌ی متخلخل را داشته باشد، در تعیین کنترل خواص این لایه اهمیت زیادی دارد و از چالش‌های پژوهشگران است. آنالیز با باریکه‌ی یونی (IBA) می‌تواند روش مناسبی برای آنالیز این لایه‌ها به شمار آید.

مزیت IBA نسبت به روش‌های دیگر تخلخل‌سنجی این است که IBA، روشی بسیار توانمند، متنوع، غیرمخرب، چندعنصری و سریع است و نیازی به آماده‌سازی نمونه ندارد.

علاوه بر این، توانایی اندازه‌گیری نمایه‌ی عمقی میزان تخلخل به هم پیوسته را نیز دارد. اگر حجم لایه‌ی متخلخل بسیار کوچک باشد، یعنی در حد لایه‌های زیر میکرون، روش‌هایی مثل BET و تخلخل سنج جیوه‌ای [۹] توانایی مشخصه‌یابی این نمونه‌ها را ندارند. اما با توجه به نظر پژوهشگران، روش‌های IBA این توانمندی را دارند تا به عنوان یک روش مناسب برای مشخصه‌یابی ساختارهای زیرمیکرونی و میکرونی نمونه‌ها استفاده شوند [۱۰].

IBA، شامل یک مجموعه روش‌های تحلیلی است که بر اساس برهم‌کنش‌های یون-ماده هستند. در این روش‌ها، باریکه‌ی یونی پُرانرژی حدود چند MeV حاصل از شتاب‌دهنده‌ها به نمونه تأیید، و محصولات برهم‌کنش برای آنالیز مواد به کار برده می‌شوند. با توجه به برهم‌کنش‌های مختلف یون-ماده، با اندازه‌گیری محصولات مختلف برهم‌کنش، مطالعه‌ی مشخصه‌یابی ماده‌ی متخلخل امکان‌پذیر می‌شود. با روش (EBS)، بررسی نمایه‌ی عمقی ناخالصی‌های مختلف و تعیین چگالی سطحی کل اتم‌هایی که در لایه‌ی متخلخل وجود دارند ممکن می‌شود [۱۱، ۱۲]. دلیل موفقیت روش EBS، توانایی آن در اندازه‌گیری ساختار و ترکیب‌های مواد با حساسیت 10^{11} - 10^{12} atoms/cm^۲ و با قدرت تفکیک ۱۰۰ تا ۳۰۰ A^۰ در عمق ۱ μm است [۱۳]. علاوه بر این، مطالعه‌ی نمایه‌ی عمقی عناصر سبک با استفاده از آنالیز ERD و تحلیل محصولات NRA، همانند ذرات باردار یا پرتو گاما امکان‌پذیر است [۱۴-۱۸]. با استفاده از روش آنالیز ERD، اندازه‌گیری مستقیم مقدار هیدروژن در ماده بدون نیاز به نمونه‌ی استاندارد و نیز تعیین نمایه‌ی عمقی هیدروژن در ماده ممکن می‌شود [۱۹]. در رابطه با مزیت روش NRA می‌توان گفت، این روش برای اندازه‌گیری عناصر سبک در ماده (Li-Mg) و نیز تعیین نمایه‌ی عمقی این عناصر با حساسیت آنالیزی زیاد قابل استفاده است [۲۰].

تاکنون پژوهش‌هایی در رابطه با مشخصه‌یابی آلومینای متخلخل انجام شده است. چگالی، ضخامت و نمایه‌ی عمقی ترکیبات اتمی فیلم آلومینای آندی از طریق پس‌پراکندگی و برهم‌کنش هسته‌ای یون‌ها تخمین زده شده است، و هم‌چنین اطلاعاتی از قبیل ضخامت فیلم، توزیع و قطر خلل از طریق SEM به دست آمده است [۲۱-۲۳]. اندازه‌گیری توزیع عناصر و بررسی تغییرات میزان تخلخل در نمونه‌ی آلومینای نامتقارن با



۲. مواد و روش‌ها

۱.۲ آماده‌سازی نمونه‌ها

نمونه‌ی متخلخل مورد آزمایش، اکسید آلومینیم آندی (AOO) با خلل‌های منظم در آرایش شش‌ضلعی است و از طریق آندایز آلومینیم خالص در اسید اکسالیت قوی با pH پایین (کم‌تر از ۴) ساخته می‌شود. برای تشکیل خلل‌ها در یک ساختار منظم، لازم است سطح آلومینیم را قبل از آندایز، با استفاده از فرایند الکتروپولیش شیمیایی در مقیاس نانومتری صاف و صیقلی نمود. در اکسید آلومینیم آندی، ساختار خلل‌ها از جمله قطر خلل و فاصله‌ی بین آنها به pH و ولتاژ آندایز بستگی دارد که با کنترل آن می‌توان نمونه را با میزان تخلخل دلخواه ایجاد کرد [۲]. در انتهای خلل‌های اکسید آلومینیم، لایه‌ی سدی باریکی از اکسید آلومینیم با ساختار بلوری تشکیل می‌شود. نمونه‌ی متخلخل اکسید آلومینیم آندی در دانشکده‌ی فیزیک دانشگاه کاشان آماده شده است و میزان تخلخل آن حدود ۲۰٪، قطر خلل حدود ۴۵ nm، فاصله‌ی بین خلل‌ها حدود ۱۰۰ nm و ارتفاع لایه‌ی متخلخل حدود ۱۰۰ μm تخمین زده شده است.

نمونه‌ی اکسید آلومینیم غیرمتخلخل، پوشش اکسیدی است که از طریق فرایند پلاسمای الکترولیز، تحت جریان پالسی در الکترولیت آلومینات سدیم (NaAl_2O_3) به همراه پتاس (KOH) بر روی آلومینیم تشکیل شده است. آماده‌سازی این نمونه در دانشکده‌ی مواد دانشگاه تهران انجام شده است.

۲.۲ ابزارآرایی و روش آزمایش

در این پژوهش، برای انجام آنالیز با باریکه‌ی یونی، از شتاب‌دهنده‌ی واندوگراف ۳ MV پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای استفاده شده است. آنالیز نمونه‌ها با استفاده از باریکه‌های یونی پروتون، دوترون و هلیوم و با جریان حدود ۳ تا ۶ nA انجام شده است. نمونه‌های اکسید آلومینیم متخلخل، اکسید آلومینیم غیرمتخلخل و هم‌چنین آلومینیم خالص برای آنالیز با باریکه‌ی یونی تهیه شده است. آزمایش‌های EBS و NRA در محفظه‌ی برهم‌کنش خط باریکه‌ی ۱۵R و آزمایش ERD در محفظه‌ی برهم‌کنش خط باریکه‌ی ۳۰L آزمایشگاه واندوگراف با خلأ 5×10^{-5} mbar در مراحل زیر انجام شده‌اند:

استفاده از روش EBS توسط پسیری و سایرین انجام شده، و میزان تخلخل آلومینای نامتقارن از طریق SEM به دست آمده است [۲۴]. در دهه‌ی اخیر، با استفاده از روش‌های SEM و EBS، میزان تخلخل و نمایه‌ی عمقی ترکیبات اتمی آرایه‌های نانوسیم‌ها و مواد مغناطیسی در غشای آلومینای آندی تخمین زده شده است [۲۵، ۲۶].

پژوهش‌های فراوانی در مورد تأثیر میزان تخلخل و مورفولوژی آلومینای متخلخل بر روی خواص یگانه‌ی حسگرهای آلومینا گزارش شده است [۲۷-۳۱]. بررسی‌ها نشان می‌دهند که مولکول‌های آب جذب شده در حسگرها، منجر به تغییرات خواص الکتریکی آنها می‌شوند. علاوه بر آن، کنترل ساختار خلل نظیر: اندازه و توزیع قطر خلل‌ها، ضخامت لایه‌ی متخلخل و مانند آن، تأثیر اساسی در حساسیت حسگرها دارد. حضور ناخالصی یونی در داخل خلل‌های منظم که در ضمن فرایند آندیزاسیون تجمع پیدا می‌کنند، برای ایجاد تغییر در مقاومت ظاهری، هنگامی که اندازه‌گیری در محدوده‌ی گسترده‌ای از مقادیر رطوبت مورد نظر باشد، مطلوب هستند.

در این پژوهش، اکسید آلومینیم متخلخل منظم با استفاده از روش‌های آنالیز با باریکه‌ی یونی بررسی و مشخصه‌یابی شده است تا قابلیت این روش برای آنالیز نمونه‌های متخلخل، ارزیابی شود. اطلاعات مرتبط با نمایه‌ی عمقی ناخالصی‌های مختلف و چگالی سطحی کل اتم‌هایی که در لایه‌ی متخلخل وجود دارند، با استفاده از روش EBS به دست آمده است. برای بررسی توزیع عمقی هیدروژن در نمونه‌ها، از روش ERD و برای تعیین نمایه‌ی عمقی عناصر سبک نظیر اکسیژن و کربن از روش NRA استفاده شده است. با توجه به این که در خلل‌ها، هیچ‌گونه پراکندگی و یا اتلاف انرژی رخ نمی‌دهد، در نتیجه به تنهایی با روش‌های معمولی و متداول IBA نمی‌توان ساختار تخلخل را تعیین نمود، بنابراین در این پژوهش، نتایج نمونه‌ی اکسید آلومینیم متخلخل با نمونه‌های اکسید آلومینیم غیرمتخلخل و آلومینیم مقایسه شده است. علاوه بر این، باید خاطر نشان نمود که یون‌ها در طی مسیر با عبور از خلل‌ها، انرژی از دست نمی‌دهند، اما به هنگام عبور از دیواره‌ها، مقداری انرژی از دست می‌دهند. آفت و خیزها در اتلاف انرژی، به صورت آثار القایی ساختار در طیف IBA تأثیر می‌گذارد که از این راه نیز می‌توان اطلاعات با ارزشی روی ساختار تخلخل به دست آورد.

**۳.۲.۲ اندازه‌گیری از طریق EBS**

در این آزمایش‌ها، باریکه‌هایی از یون‌های پروتون با انرژی ۲۰۰۰ keV، یون‌های دوترون با انرژی ۱۴۰۰ keV و یون‌های هلیوم با انرژی‌های ۲۴۵۰، ۳۱۴۰، ۳۲۵۰ keV و قطر ۱mm عمود به نمونه‌ها تاییده شده‌اند. در این روش انرژی و تعداد یون‌های پس‌پراکنده شده در زاویه‌ی ۱۶۵° نسبت به امتداد باریکه‌ی فرودی، از طریق آشکارساز سد سطحی اندازه‌گیری شده‌اند. EBS یکی از روش‌های تحلیلی است که نمایه‌ی عمقی عناصری که به صورت ناخالصی در نمونه حضور دارند را با حساسیت در حد ppm در لایه‌ی نازکی از نمونه تعیین می‌کند.

سطح مقطع پراکندگی $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ ، دارای تشدید پُر قدرت در انرژی $E_R = 3045 \text{ keV}$ است که مقدار آن ۱۶ برابر سطح مقطع رادرفورد و پهنای آن ۱۰ keV است [۳۲]. یون‌های فرودی با انرژی بیش‌تر از انرژی تشدید، پس از عبور از مسافتی از نمونه، به مقدار انرژی تشدید E_R کاهش می‌یابند و در این عمق، پس‌پراکندگی تشدید رخ می‌دهد. حال با افزایش انرژی باریکه به مقدار E ، این پس‌پراکندگی در عمق بیش‌تری رخ می‌دهد، که اگر غلظت عنصر در آن عمق تغییر کند، سطح زیر قله نیز تغییر خواهد کرد. به این شیوه، با به دست آوردن سطح زیر قله بر حسب انرژی یون فرودی، می‌توان توزیع عمقی یک عنصر را در نمونه به دست آورد.

۳. یافته‌ها و بحث

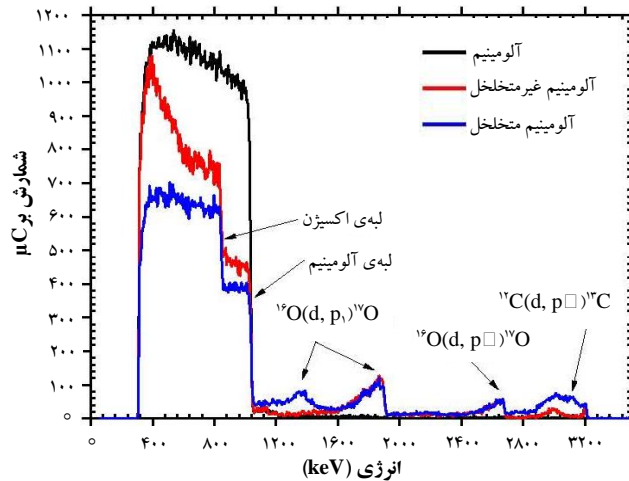
شکل ۱، طیف پس‌پراکندگی EBS و NRA حاصل از تابش باریکه‌ی دوترون با انرژی ۱۴۰۰ keV به روی نمونه‌های آلومینیم، آلومینای متخلخل و غیرمتخلخل را نشان می‌دهد. با برآزش طیف برهم‌کنش‌های هسته‌ای $^{13}\text{C}(\text{d}, \text{p})^{12}\text{C}$ ، $^{17}\text{O}(\text{d}, \text{p}_0)^{16}\text{O}$ و $^{17}\text{O}(\text{d}, \text{p}_1)^{16}\text{O}$ با انرژی واکنش Q به ترتیب ۲۷۲۲، ۱۹۱۹ و ۱۰۴۶ keV، در ناحیه‌ی انرژی ۱۰۰۰ تا ۳۲۰۰ keV، می‌توان غلظت و نمایه‌ی عمقی عناصر سبک نظیر کربن و اکسیژن در نمونه را به دست آورد (جدول ۱). همان‌طور که در طیف مشاهده می‌شود، نمونه‌ی آلومینیم، فاقد عناصر سبک است و وجود کربن در عمق نمونه‌ی متخلخل می‌تواند به دلیل فرایند ساخت نمونه در محلول الکترولیت اسید اکسالیات $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ باشد.

۱.۲.۲ اندازه‌گیری عناصر سبک از طریق برهم‌کنش هسته‌ای NRA

برای انجام این آزمایش، باریکه‌ای از ذرات دوترون با انرژی ۱۴۰۰ keV و قطر ۲ mm عمود به نمونه‌ها تاییده شده است. در این روش، با برخورد یون‌های سبک دوترون به هسته‌ی اتم‌های موجود در نمونه، برهم‌کنش هسته‌ای رخ می‌دهد و با اندازه‌گیری طیف انرژی ذرات حاصل از محصولات برهم‌کنش، می‌توان عناصر سبک موجود در نمونه که سطح مقطع برهم‌کنش قابل توجهی دارند را به همراه نمایه‌ی عمقی غلظت آنها مشخص نمود. یون‌های دوترون پس‌پراکنده شده و نیز پروتون‌های حاصل از برهم‌کنش هسته‌ای $^{13}\text{C}(\text{d}, \text{p})^{12}\text{C}$ و $^{16}\text{O}(\text{d}, \text{p})^{15}\text{O}$ از طریق آشکارساز سد سطحی در زاویه‌ی پراکندگی ۱۶۵° اندازه‌گیری شده‌اند. مزیت اصلی NRA این است که مقدار یک ایزوتوپ نمونه را می‌توان به راحتی و مستقل از ایزوتوپ‌های دیگر و معمولاً بدون مشکلات حاصل از دفن سیگنال در زمینه‌ی زیاد حاصل از پراکندگی، به دست آورد.

۲.۲.۲ اندازه‌گیری هیدروژن با استفاده از روش ERD

باریکه‌ای از ذرات هلیوم با انرژی ۱۸۰۰ keV با زاویه‌ی خراشان به نمونه‌ها تاییده می‌شود. چون هلیوم از هیدروژن سنگین‌تر است، از طریق EBS نمی‌توان عنصر هیدروژن هدف را اندازه‌گیری کرد. در این موارد، هندسه‌ی پراکندگی رو به جلو می‌تواند برای آشکارسازی اتم‌های پس‌زده شده‌ی هیدروژن از هدف استفاده شود. بنابراین آشکارساز سد سطحی در زاویه ۳۰° نسبت به امتداد باریکه‌ی فرودی، نصب می‌شود. از طریق اندازه‌گیری طیف انرژی هیدروژن پس‌زده شده، می‌توان نمایه‌ی عمقی عنصر هیدروژن در نمونه را تعیین کرد. روش ERD برای عناصر سبک در ماتریس سنگین، حساسیت و دقت مناسبی دارد. برای تفکیک ذرات هلیوم پراکنده شده به سمت جلو، از اتم‌های هیدروژن پس‌زده شده از هدف، یک ورقه‌ی متوقف‌کننده‌ی کپتون با ضخامت $7 \mu\text{m}$ در مقابل آشکارساز سد سطحی قرار داده می‌شود. با توجه به مقدار توان توقف برای نمونه‌های مختلف، ضخامت ورقه‌ی متوقف‌کننده طوری انتخاب می‌شود که پس‌پراکنده‌های سبک پُر انرژی، از ورقه عبور کنند و به آشکارساز برسند، ولی ذرات اولیه‌ی سنگین در ورقه متوقف شوند.



شکل ۱. طیف پس پراکندگی حاصل از تابش عمودی باریکه‌ی دوترون با انرژی $E_d=1400$ keV بر نمونه‌های آلومینیم، آلومینای غیرمتخلخل و آلومینای متخلخل در زاویه‌ی پراکندگی 165° .

جدول ۱. نمایه‌ی عمقی عناصر موجود در نمونه‌ی آلومینای غیرمتخلخل و آلومینای متخلخل

H(at.%)	C(at.%)	O(at.%)	Al(at.%)	ضخامت (μm)	ضخامت (10^{15}atom/cm^2)	لایه	نمونه
-	۲	۶۰	۳۸	۴,۳	۲۱۹۸۷	۱	آلومینای غیرمتخلخل
-	۱	۵۶	۴۳	۱,۳	۶۶۲۰	۲	
-	-	۳۸	۶۲	۱,۷	۸۹۶۱	۳	
-	-	۱۸	۸۲	۱۳,۱	۷۵۰۰۰	۴	
۳۳	۲	۴۱	۲۴	۲۱,۶	۱۰۴۷۹۷	۱	آلومینای متخلخل
۱۷	۱	۵۴	۲۸	۲۴,۵	۱۱۷۹۶۱	۲	

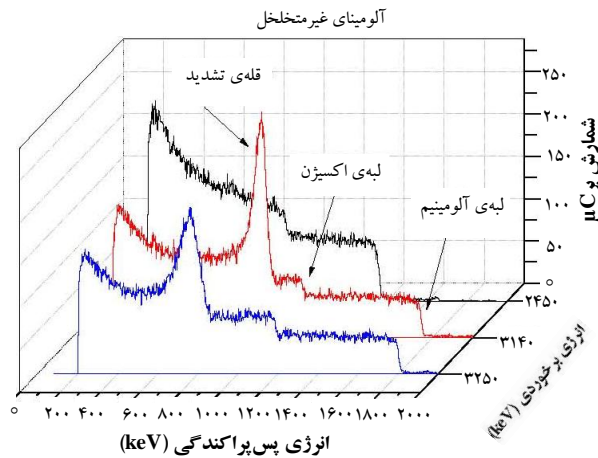
دقت اندازه‌گیری ضخامت، بهتر از ۵٪ و دقت استوکیومتری بهتر از ۱٪ نسبی است.

از رسیدن به انرژی 1000 keV، از لایه‌ی اکسید آلومینیم نمونه‌ی غیرمتخلخل عبور کرده و به زیر لایه‌ی آلومینیم نمونه رسیده است. نتایج اندازه‌گیری شده‌ی هیدروژن موجود در نمونه‌های آلومینیم، آلومینای غیرمتخلخل و آلومینای متخلخل از طریق آنالیز ERD، در شکل ۳ نشان داده شده است.

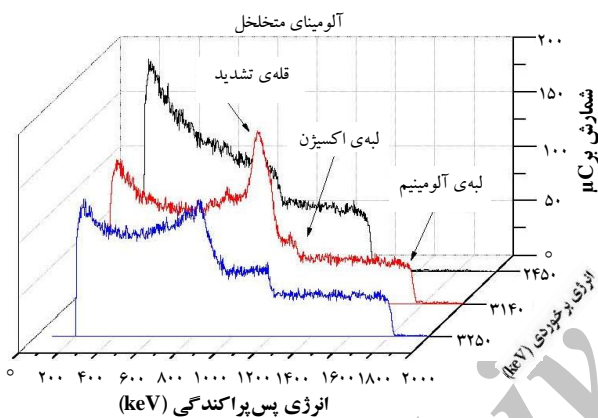
همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، مقدار هیدروژن در نمونه‌ی متخلخل در مقایسه با نمونه‌های آلومینیم و آلومینای غیرمتخلخل قابل توجه است. با برآزش داده‌های آزمایشگاهی، غلظت و نمایه‌ی عمقی هیدروژن قابل اندازه‌گیری است. وجود هیدروژن در نمونه‌ی متخلخل می‌تواند به دلیل ساخت نمونه در محلول الکترولیت اسید اکسالیست و یا در اثر رطوبت هوا باشد. هیدروژن‌های موجود در آلومینیم و آلومینای غیرمتخلخل به دلیل آلودگی سطحی است و مقدار آن برای آلومینیم و آلومینای غیرمتخلخل تا ضخامت 600 (برحسب یکای 10^{15}atom/cm^2) به ترتیب ۱۲٪ و ۴٪ اتمی است. نمای عمقی هیدروژن در آلومینای متخلخل در جدول ۱ و شکل ۹ ارائه شده است.

قسمت EBS طیف دوترون‌های پس‌پراکنده (بازه‌ی انرژی 1000 تا 300 keV) از نمونه‌ی آلومینای متخلخل و آلومینیم خالص تقریباً تخت هستند (شکل ۱). اما طیف آلومینای غیرمتخلخل در بازه‌ی انرژی 540 تا 860 keV یکنواخت و سپس با کاهش انرژی، به تدریج ارتفاع طیف افزایش می‌یابد که دلیل آن، افزایش تدریجی نسبت اتمی عنصر آلومینیم به اکسیژن است (حد فاصل بین اکسید آلومینیم و زیر لایه‌ی آلومینیم)، و خود نشان‌دهنده‌ی ضخامت کم‌تر اکسید آلومینیم در آلومینای غیرمتخلخل نسبت به نمونه‌ی متخلخل است.

دلیل وجود دو قله در طیف برهم‌کنش $^{16}\text{O}(d, p_1)^{17}\text{O}$ نمونه‌ی آلومینای متخلخل این است که ضخامت لایه‌ی اکسید آلومینیم در نمونه‌ی متخلخل بیش‌تر از نمونه‌ی غیرمتخلخل است. زیرا همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، سطح مقطع برهم‌کنش $^{16}\text{O}(d, p_1)^{17}\text{O}$ دارای دو قله در انرژی‌های 1400 و 1000 keV است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که دوترون پیش



شکل ۴: طیف‌های پس‌پراکندگی EBS حاصل از تابش عمودی باریکه‌های هلیوم با انرژی‌های ۲۴۵۰، ۳۱۴۰ و ۳۲۵۰ keV بر روی نمونه‌ی آلومینای غیرمتخلخل در زاویه‌ی پراکندگی ۱۶۵°.

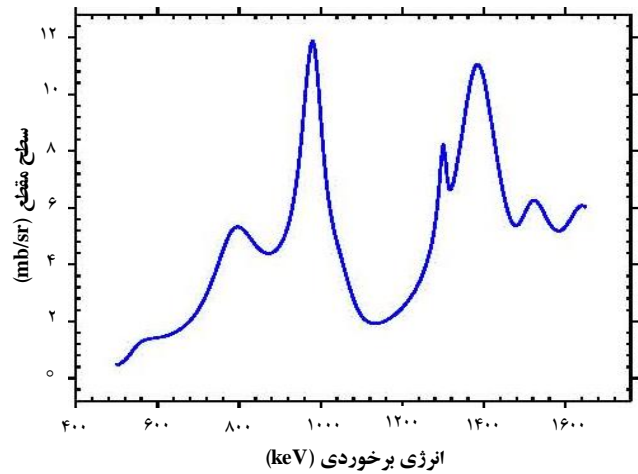


شکل ۵: طیف‌های پس‌پراکندگی EBS حاصل از تابش عمودی باریکه‌های هلیوم با انرژی‌های ۲۴۵۰، ۳۱۴۰ و ۳۲۵۰ keV بر روی نمونه‌ی آلومینای متخلخل در زاویه‌ی پراکندگی ۱۶۵°.

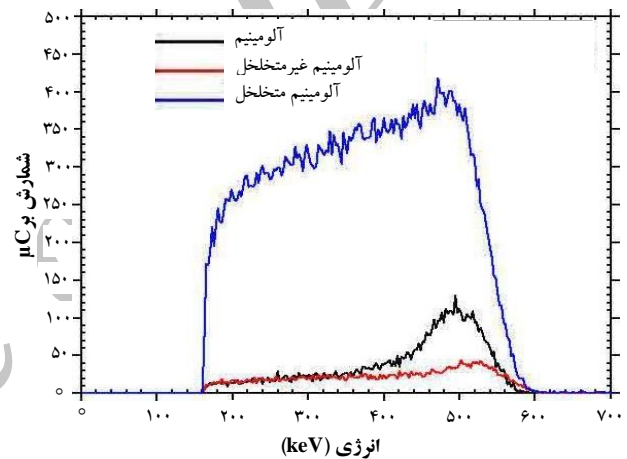
جدول ۲: مقادیر تمام پهنا در نیم بیشینه‌ی قله‌ی تشدید اکسیژن در نمونه‌ی آلومینای غیرمتخلخل و آلومینای متخلخل

نمونه و انرژی تابشی	آلومینای غیرمتخلخل با انرژی تابشی	آلومینای غیرمتخلخل با انرژی تابشی	آلومینای متخلخل با انرژی تابشی	آلومینای متخلخل با انرژی تابشی
$E_{\alpha}=3250 \text{ keV}$	$E_{\alpha}=3140 \text{ keV}$	$E_{\alpha}=3250 \text{ keV}$	$E_{\alpha}=3140 \text{ keV}$	$E_{\alpha}=3250 \text{ keV}$
۱۲۰	۱۱۸	۱۰۹	۶۶	FWHM (keV)

قله‌ی تشدید طیف انرژی تابشی ۳۲۵۰ keV پهن‌تر از قله‌ی تشدید طیف انرژی تابشی ۳۱۴۰ keV است و هم‌چنین فاصله‌ی بین قله تا لبه‌ی اکسیژن در طیف انرژی تابشی ۳۲۵۰ keV بیش‌تر از طیف انرژی تابشی ۳۱۴۰ keV است. زیرا هر چه انرژی فرودی بیش‌تر باشد، یون برای رسیدن به انرژی



شکل ۲: سطح مقطع برهم‌کنش $^{16}\text{O}(d, p_1)^{17}\text{O}$ در زاویه‌ی پراکندگی ۱۶۵° [۳۳].



شکل ۳: طیف ERD حاصل از تابش باریکه‌ی یون هلیوم با انرژی ۱۸۰۰ keV و زاویه‌ی خراشان ۷۰° به نمونه‌های آلومینیم، آلومینای غیرمتخلخل و آلومینای متخلخل و زاویه‌ی پراکندگی ۳۰° پروتون‌های پس‌زده شده.

طیف‌های پس‌پراکندگی EBS حاصل از تابش باریکه‌ی هلیوم با انرژی‌های ۲۴۵۰، ۳۱۴۰ و ۳۲۵۰ keV بر روی نمونه‌های آلومینای متخلخل و غیرمتخلخل در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده‌اند. قله‌های تشدید انرژی $E_R=3045 \text{ keV}$ حاصل از برهم‌کنش $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ ، برای انرژی‌های تابشی بیش از انرژی تشدید (۳۱۴۰ و ۳۲۵۰ keV) در نمونه‌های آلومینای متخلخل و غیرمتخلخل مشاهده می‌شوند. مقدار تمام پهنا در نیم بیشینه‌ی قله‌ها $(FWHM)^{(6)}$ از طریق کم کردن دوزنقه‌ی فرضی زیر قله‌ی تشدید نمودار، و برازش آن با قله‌ی گوسی، به دست آمده است. نتایج در جدول ۲ ارائه شده است.



شده است که در آن بتوان توان توقف را ثابت در نظر گرفت. توان توقف باریکه‌ی پرتو از طریق روش اندرسن و زیگلر به دست آمده است [۳۵]. با استفاده از رابطه‌ی (۱)، نسبت چگالی اتمی نمونه‌ی آلومینای متخلخل به آلومینای غیرمتخلخل، مقدار ۰/۸ به دست می‌آید.

برای آنالیز طیف‌های حاصل از آنالیز با باریکه‌ی یونی، از کدهای مختلفی همانند [۳۶] SIMNRA، [۳۷] Depth، [۳۸] RUMP، [۳۹] RBS-MAST و مانند آن استفاده می‌شود. در طی سال‌های گذشته، سعی شده است که قابلیت آنالیز این کدها برای آنالیز هم‌زمان IBA افزایش پیدا کند. در این پژوهش، به منظور آنالیز داده‌ها از کد کامپیوتری IBA Datafurnace [۴۰] استفاده شده است. این کد که طی سال‌های اخیر توسعه یافته است، به سرعت در تکامل است و آنالیز هم‌زمان EBS، ERD و NRA، با این کد انجام می‌شود که نشان از مناسب بودن ابزار تحلیل داده و توانمندی آنالیز با باریکه‌ی یونی و نیز تحلیلی بودن این روش آنالیز و صحت آن دارد.

در این پژوهش، از کد کامپیوتری IBA Datafurnace برای تحلیل هم‌زمان تمامی طیف‌های حاصل از NRA، EBS و ERD استفاده شده است. برای در نظر گرفتن پراکندگی‌های نارادرفورد، سطح مقطع‌های تجربی به کتابخانه‌ی داده این کد اضافه شده است. نتایج برازش در جدول ۱ و شکل‌های ۶ تا ۹ ارائه شده است.

در جدول ۱ مشاهده می‌شود که ضخامت لایه‌ی آلومینای غیرمتخلخل حدود $5.6 \mu\text{m}$ (ضخامت لایه‌ی ۱ و ۲) است که در این لایه، استوکیومتری آلومینا به طور نسبی حفظ شده است و در فاصله‌ی بین لایه‌ی آلومینا تا لایه‌ی آلومینیم بکر^(۷)، به تدریج غلظت آلومینیم افزایش یافته و غلظت اکسیژن کاهش می‌یابد. در نمونه‌ی آلومینای متخلخل نیز به دلیل وجود هیدروژن، درصد اتمی هر دو عنصر اکسیژن و آلومینیم کاهش می‌یابد، اما نسبت اتمی آلومینیم به اکسیژن تقریباً $\frac{1}{3}$ است.

تشدید، عمق بیش‌تری را در ماده طی می‌کند و در نتیجه، مسیر خروجی یون پس‌پراکنده شده نیز طولانی‌تر خواهد بود. بنابراین یون‌های پس‌پراکنده شده، انرژی بیش‌تری در ماده از دست می‌دهند و قله‌ی تشدید در انرژی‌های پایین‌تر تشکیل می‌شود. با توجه به این که یون هم در مسیر ورودی و هم خروجی مسافت بیش‌تری طی می‌کند، پراکندگی انرژی بیش‌تر است و قله‌ی پهن‌تری ایجاد می‌شود.

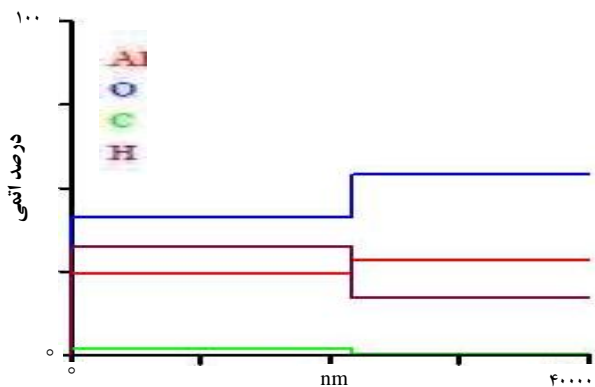
با مقایسه‌ی شکل‌های ۴ و ۵، مشاهده می‌شود که پهنای قله‌ی تشدید در نمونه‌ی متخلخل بیش‌تر از نمونه‌ی غیرمتخلخل است که در واقع یکی از ویژگی‌های آنالیز با باریکه‌ی یونی نمونه‌ی متخلخل است. زیرا در طیف پس‌پراکندگی، اگر نمونه‌ی متخلخل باشد، یون‌های فرودی به دلیل تخلخل، در عمق‌های متفاوتی به انرژی تشدید می‌رسند که این باعث تغییراتی در اتلاف انرژی می‌شود و این افت و خیزهای اتلاف انرژی، در پهن شدن قله‌ی طیف انرژی، تأثیر می‌گذارد. در هنگام خروج یون از نمونه نیز اتلاف انرژی حاصل از خلل‌ها در پهن شدن قله سهمیم هستند.

ارتفاع بهره در یک طیف، نسبت مستقیم با غلظت عناصر و نسبت عکس با توان توقف دارد. علت کم‌تر بودن بهره در نمونه‌ی متخلخل نسبت به نمونه‌ی غیرمتخلخل، وجود خلل‌ها است. زیرا در نمونه‌ی متخلخل، چگالی اتمی کم‌تر از نمونه‌ی غیرمتخلخل است.

بهره‌ی نسبی طیف EBS حاصل از دو نمونه‌ی متخلخل و غیرمتخلخل از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید [۳۴]:

$$\frac{Y_p}{Y_{\text{non}}} = \frac{N_p \times [S]_{\text{non}}}{N_{\text{non}} \times [S]_p} \quad (1)$$

S ، Y و N به ترتیب بهره، توان توقف و چگالی اتمی است، و شاخص p برای آلومینای متخلخل و شاخص non برای آلومینای غیرمتخلخل به کار برده شده است. در رابطه‌ی (۱)، متوسط بهره‌ی EBS حاصل از انرژی فرودی 2450 keV برای دو نمونه آلومینای متخلخل و غیرمتخلخل، در بازه‌ای از انرژی استفاده

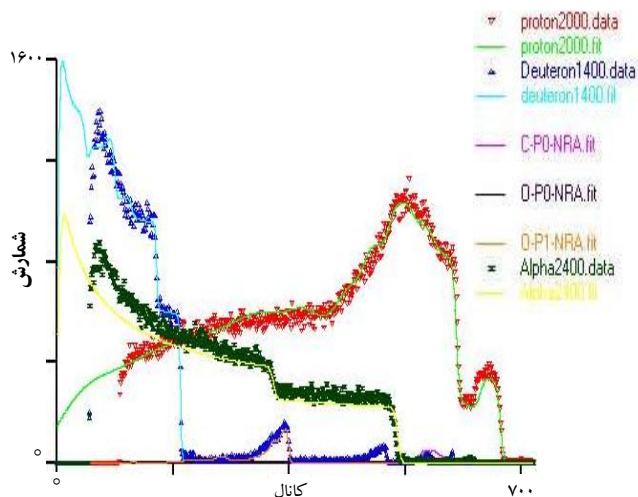


شکل ۹. نمایه‌ی عمقی عناصر موجود در نمونه‌ی آلومینای متخلخل.

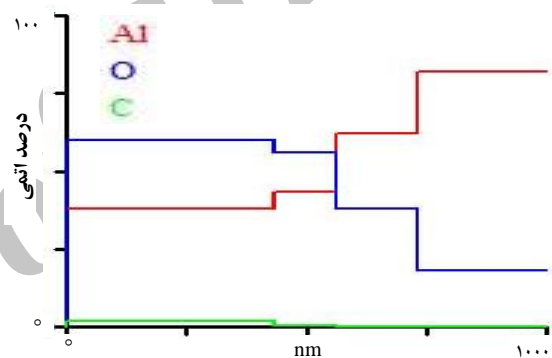
۴. نتیجه‌گیری

غلظت و نمایه‌ی عمقی نمونه‌های آلومینای متخلخل و غیرمتخلخل با استفاده از روش‌های مختلف IBA تعیین شده است. در این پژوهش مشخص شد که ویژگی‌هایی مانند ضخامت و نمایه‌ی عمقی عناصر آلومینای متخلخل با استفاده از روش آنالیز با باریکه‌ی یونی به صورت غیرمخرب قابل اندازه‌گیری است. با توجه به گستره‌ی کاربرد آلومینای متخلخل همانند حسگرها و مانند آن، تعیین سازوکار عملکرد آنها از اهمیت زیادی برخوردار است. بررسی سابقه‌ی موضوع نشان می‌دهد که تاکنون حضور مقدار قابل توجه هیدروژن در دیواره‌ی لایه آلومینای متخلخل با اندازه‌گیری مستقیم گزارش نشده است. علاوه بر این، مشاهده‌ی حضور کربن در این لایه‌ها گزارش نشده است و بنابراین عملکرد آن بر سازوکار اثر حسگری آلومینای متخلخل آندی بررسی نشده است. یافته‌های این پژوهش می‌تواند در درک پدیده‌ی حسگری و تعیین گستره‌ی کاربرد این حسگر مفید باشد.

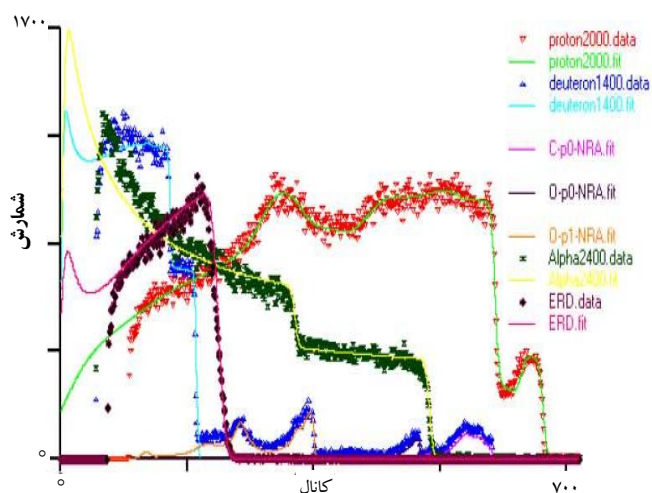
از طرفی در روش آنالیز با باریکه‌ی یونی، با توجه به تنوع یونها، بازه‌ی گسترده‌ی انرژی در دسترس، و برهم‌کنش‌های متفاوت یونها با هدف، اطلاعات متفاوتی از هدف قابل دستیابی است. در این کار، با برازش هم‌زمان طیف‌های حاصل از روش‌های مختلف IBA، ساختار دقیقی از نمونه‌ها به دست آمده است. با بررسی آثار ساختار متخلخل بر طیف قله‌های تشدید، ارزیابی ساختاری نمونه‌های متخلخل انجام شده است. با توجه به دستاوردهای این پژوهش، مشخصه‌یابی برخی از ویژگی‌های نمونه‌های متخلخل مانند تعیین غلظت و نمایه‌ی



شکل ۶. طیف‌های برازش شده‌ی EBS، NRA و ERD حاصل از تابش باریکه‌های دوترون، پروتون و آلفا به نمونه‌ی آلومینای غیرمتخلخل.



شکل ۷. نمایه‌ی عمقی عناصر موجود در نمونه‌ی آلومینای غیرمتخلخل.



شکل ۸. طیف‌های برازش شده‌ی EBS، NRA و ERD حاصل از تابش باریکه‌های دوترون، پروتون و آلفا به نمونه‌ی آلومینای متخلخل.



مرجع‌ها

- [1] K. Ishizaki, S. Komarneni, M. Nanko, Porous Materials Process technology and applications, Materials echnology Series, **4**, Dordrecht; Boston: Kluwer Academic Publishers (1998).
- [2] A. Santos, T. Kumeria, D. Losic, Nanoporous anodic aluminum oxide for chemical sensing and biosensors, *Trends Anal. Chem.* **44** (2013) 25-37.
- [3] R.M. Metzger, V.V. Konovalov, M. Sun, T. Xu, G. Zangari, B. Xu, M. Benakli, W.D. Doyle, Magnetic Nanowires in Hexagonally Pores of Alumina, *IEEE Trans. on Magn.* **36** (2000) 30-35.
- [4] Y. Piao, H. Kim, Fabrication of nanostructured materials using porous alumina template and their applications for sensing and electrocatalysis, *J. nanosci. and nanotechnol.*, **9** (2009) 2215-2233.
- [5] G.Q. Lu, X.S. Zhao, Nanoporous materials- An overview, Nanoporous materials: Science and Engineering, Series on chemical engineering, **4(1-12)**, London: Imperial College Peress, (2004).
- [6] B. Bhushan (Ed.), Scanning probe microscopy in nanoscience and nanotechnology 2, Springer Science & Business Media, (2010).
- [7] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, The use of low temperature Van der Waals adsorption isotherm in determining surface area, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309.
- [8] A.B. Abell, K.L. Willis, D.A. Lange, Mercury intrusion porosimetry and image analysis of cement-based materials, *J. Colloid Interface Sci.* **211** (1999) 39-44.
- [9] C.M. Lopatin, T.L. Alford, V.B. Pizziconi, T. Laursen, A new technique for characterization of pore structures in materials-application to the study of hydroxyapatite thin films, *Mater. Lett.* **37** (1998) 211-214.
- [10] Z. Zolnaiand, A. Deák, N. Nagy, A.L. Tóth, E. Kótai, G. Battistig, A 3D-RBS study of irradiation-induced deformation and masking properties of ordered colloidal nanoparticulate masks, *Nucl. Instr. Meth. B* **268** (2010) 79-86.
- [11] V. Torres-Costaand, F. Pászti, A. Climent-Font, R.J. Martín-Palma, J.M. Martínez-Duart, Prosimetry profile determination of porous silicon interference filters by RBS, *Phys. Stat. Sol. (c)* **2** (2005) 3208-3212.

عمقی عنصرهای اکسیژن، کربن و هیدروژن به صورت غیرمخرب امکان‌پذیر می‌شود، که می‌تواند نقش عمده‌ای در سازوکار عملکرد و نیز کنترل بهینه‌ی فرایند ساخت موارد مشابه داشته باشد. با مقایسه‌ی پهن‌شدگی طیف قله‌های تشدید، اطلاع از ساختار نمونه‌ی متخلخل در مقایسه با سایر نمونه‌ها امکان‌پذیر است.

تشکر و قدردانی

از ریاست محترم آزمایشگاه واندوگراف پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای جهت فراهم کردن امکان استفاده از تجهیزات آزمایشگاه و هم‌چنین از سرکار خانم سعیده وطن‌خواه، به خاطر همکاری صمیمانه ایشان در انجام این پژوهش، تشکر و قدردانی می‌شود.

پی‌نوشت‌ها

1. Interactional Union of Pure and Applied Chemistry
2. Scanning Electron Microscope
3. Transmission Electron Microscope
4. Atomic Force Microscope
5. Braunauer, Emmet and Teller
6. Full Width of Half Maximum
7. Pristine



- [12] V. Torres-Costaand, R.J. Martín-Palma, F. Paszti, A. Climent-Font, J.M. Martínez-Duart, In-depth RBS study of optical layers based on nanostructured silicon, *J. Non-Cryst. Solids*. **352**, (2006) 2521–2525.
- [13] D.J. O'Connor, Ion scattering from 0.1 keV to 10 MeV: A brief review, *Microchim. Acta*. **120** (1995) 159-170.
- [14] A. Loni, A.J. Simons, L.T. Canham, Compositional variations of porous silicon layers prior to and during ion-beam analyses, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 2825-2832.
- [15] S. Kumar, J.V. Ramana, C. David, V.S. Raju, Ion beam analysis of porous silicon layers, *Nucl. Instr. Meth. B* **179** (2001) 113-120.
- [16] T. Giadduiand, L.G. Earwaker, K.S. Forcey, B.J. Aylett, I.S. Harding, A. Loni, L.T. Canham, A comparative study of two ion beam techniques used in the analysis of porous silicon, *Nucl. Instr. Meth. B* **155** (1999) 308-314.
- [17] H. Krzyz_owska, A.P. Kobzev, J. Z_uk, M. Kulik, Hydrogen and oxygen concentration analysis of porous silicon, *J. Non-Cryst., Solids*. **354** (2008) 4367–4374.
- [18] IAEA-TECDOC-1409, Ion beam techniques for the analysis of light elements in thin films, including depth profiling, IAEA, Vienna, (2004).
- [19] O.R. Kakuee, V. Fathollahi, M. Lamehi Rachti, Ion beam analysis of hydrogen in advanced materials: Recent experience of Van de Graaff lab, *Int. J. Hydrogen Energy*. **35** (2010) 9510–9515.
- [20] M. Kokkoris, M. Diakaki, P. Misaelides, X. Aslanoglou, A. Lagoyannis, C. Raepsaet, V. Foteinou, S. Harissopulos, R. Vlastou, C.T. Papadopoulos, Study of the d+11 B system differential cross-sections for NRA purposes, *Nucl. Instr. Meth. B* **267** (2009) 1740-1743.
- [21] P. Skeldon, K. Shimizu, G.E. Thompson, G.C. Wood, Barrier-type anodic films on aluminium in aqueous borate solutions: 1—Film density and stopping power of anodic alumina films for alpha particles, *Surf. and Interface Anal.* **5** (1983) 247-251.
- [22] P. Skeldon, K. Shimizu, G.E. Thompson, G.C. Wood, Barrier-type anodic films on aluminium in aqueous borate solutions: 2—Film compositions by Rutherford backscattering spectroscopy and nuclear reaction methods, *Surf. and Interface Anal.* **5** (1983) 252-263.
- [23] A.C. Gâlcă, E.S. Kooij, H. Wormeester, C. Salm, V. Leca, J.H. Rector, B. Poelsema, Structural and optical characterization of porous anodic aluminum oxide, *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 4296-4305.
- [24] D.R. Pesiri, R.C. Snow, N. Elliott, C. Maggiore, R.C. Dye, The characterization of asymmetric alumina membranes by Rutherford backscattering spectrometry, *J. Membr. Sci.* **176** (2000) 209-221.
- [25] M. Hernandez-Velez, K.R. Pirola, F. Paszti, D. Navas, A. Climent, M. Vazquez, Magnetic nanowire arrays in anodic alumina membranes: Rutherford backscattering characterization, *Appl. Phys. A*. **80** (2005) 1701.
- [26] P. Prieto, K.R. Pirola, A. Climent-font, M. Vazquez, J.M. Sanz, Magnetic antidot arrays on alumina nanoporous membranes: Rutherford backscattering and magnetic characterization, *Surf. and Interface Anal.* **43** (2011) 1417-1422.
- [27] V.K. Khanna, R.K. Nahar, Effect of moisture on the dielectric properties of porous alumina films, *Sens. and Actuators*. **5** (1984) 187–198.
- [28] R.K. Nahar, V.K. Khanna, W.S. Khokle, On the origin of the humidity-sensitive electrical properties of porous aluminium oxide, *J. Phys. D* **17** (1984) 2097–2095.
- [29] R.K. Nahar, V.K. Khanna, Carrier-transfer mechanisms and Al₂O₃ sensors for low and high humidities, *J. Phys. D* **19** (1986) L141–L145.
- [30] K.S. Chou, T.K. Lee, F.J. Liu, Sensing mechanism of a porous ceramic as humidity sensor, *Sens. and Actuators. B* **56** (1999) 106–111.
- [31] O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K.G. Ong, C.A. Grimes, E.C. Dickey, Highly ordered nanoporous alumina films: Effect of pore size and uniformity on sensing performance, *J. Mater., Res.* **17** (2002) 1162-1171.



- [32] F. Paszti, G. Battistig, Ion beam characterization and modification of porous silicon, *Phys. Stat. Sol. (a)* **182** (2000) 271-278.
- [33] A. Gurbich, Evaluated data from SigmaCalc archive (2013); <https://www-nds.iaea.org/exfor/ibandl.htm> (2016/02/20).
- [34] Z. Hajnal, E. Szilagy, F. Paszti, G. Battistig, Channeling-like effects due to the macroscopic structure of porous silicon, *Nucl. Instr. Meth. B* **118** (1996) 617-621.
- [35] H.H. Andersen, J.F. Ziegler, Hydrogen-Stopping Powers and Ranges in All Elements, vol. **3** of The Stopping and Ranges of Ions in Matter, Pergamon Press, New York, (1977).
- [36] M. Mayer, SIMNRA user's guide, Report IPP9/113, Germany: Max-Planck-Institut für PlasmaPhysik, Garching (1997).
- [37] E. Szilagy, F. Paszti, G. Amsel, Theoretical approximations for depth resolution calculations in IBA methods, *Nucl. Instr. Meth. B* **100** (1995) 103-121.
- [38] L.R. Doolittle, Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra, *Nucl. Instr. Meth. B* **9** (1985) 344-351.
- [39] Z. Hajnal, E. Szilagy, F. Pászti, G. Battistig, Channeling-like effects due to the macroscopic structure of porous silicon, *Nucl. Instr. Meth. B* **118** (1996) 617-621.
- [40] N.P. Barradas, C. Jeynes, R.P. Webb, Simulated annealing analysis of Rutherford backscattering data, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 291-293.

Archive of SID