

مشخصه یابی آلومینای متخلخل آندی به روش آنالیز با باریکهی یونی

فریبا مخلص گرامی^{*(}، امیدرضا کاکویی^۲، سعید محمدی^۱ ۱. گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، صندوق پستی: ۲۹۹۷–۱۹۳۹، تهران ـ ایران ۲. پژوهشکدهی فیزیک و شتابگرها، پژوهشگاه علوم و فنون هستهای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۳۲–۱۲۹۵، تهران ـ ایران

چکیدد: اکسید آلومینیم متخلخل به دلیل خواص یگانهی خود، کاربرد گستردهای در فن آوری دارد. کیفیت لایهی متخلخل، ضخامت این لایه، چگالی و اندازه، خُللها، نقش تعیین کنندهای در عملکرد این ماده ی پیشرفته دارند. اندازه گیری مستقیم و غیرمخرب ویژگی های لایه ی متخلخل به منظور کنترل فرایند ساخت و بهبود عملکرد آن، از چالش های 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 روش های پس پراکندگی کشسانی (EBS) آشکار سازی ذرات پس زده از برخورد کشسان (ERD) و برهم کنش هسته ی (NRA) برای مشخصه یابی آلومینای متخلخل و مقایسهی آن با نمونه ی آلومینای غیر متخلخل استفاده شده است. با استفاده از روش EBS ترکیب های عنصری، ناخالصی ها و نمایه ی عمقی عناصر؛ با استفاده از روش NRA غلظت عناصر اکسیژن و کربن در نمونه؛ و با روش EBS نمیه ی عموری ناخالصی ها و نمایه ی عمقی عناصر؛ با استفاده از روش ملکاد از روش آنالیز پس پراکندگی باریکهی یونی تشدیدی O⁴⁰ (م. ۵)⁰⁴، تحلیل ساختاری تخلخل بر رسی شده است.

كلیدواژه ها: اكسیدآلومینیم متخلخل، آنالیز با باریكهی یونی، میزان تخلخل، برهم كنش تشدیدی، 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, AEOI, 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 ¹⁶O(α , α)¹⁶O, 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 یگانه خود، کاربردهای بسیاری در فن آوری و پژوهش، در زمینههای مختلفی نظیر الکترونیک، فوتونیک، حس گرها، کاتالیزها، قالب های نانومواد، جداکننده ی مولکولی، تولید و ذخیرهسازی انرژی دارند [۱-۴]. وجود خُلل ها در ماده باعث می شود که ماده، خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی مفیدی داشته باشد، به طوری که همان ماده ی یکپارچه و بدون خُلل، فاقد آن خواص است. ضمناً با تغییر ساختار خُلل ها، این خواص نیز تغییر می کنند. نانومواده ای متفاوت، دارای خواص مختلفی اندازه ی خُلل و ترکیب های متفاوت، دارای خواص مختلفی میشوند. بنابراین دانش ابعاد خُلل به همراه کمیت هایی نظیر می موند. بنابراین دانش ابعاد خُلل به همراه کمیت هایی نظیر مساحت سطح ویژه، میزان تخلخل و چگالی و کیفیت لایه ی متخلخل از اهمیت خاصی برخوردارند [۵].

براساس دستهبندی (^(۱) IUPAC و با توجه به قطر متوسط خُلل ها، ساختار تخلخل به سه نوع میکرو، مزو و ماکرو دستهبندی شده است. خُلل های با قطر کوچک تر از ۲ mm ۲ را میکرو، ۲ تا ۵۰ nm را میزو و بیزر گ تیر از ۵۰ nm را ماکرو می نامنید. در کاربردهای پژوهشی و صنعتی از روش های مختلفی برای مشخصه يابي مواد متخلخل استفاده مي شود. مهم ترين و متداول ترین این روش ها عبار تند از: میکروسکوپ های الکترونی (TEM^(r)) و نیروی اتمی (SEM^(r)) که برای تعیین مورفولوژی و شکل، اندازه و نحوهی قرار گیری حفرهها در سطح مادهی متخلخل قابل استفاده است و فقط برای اندازه گیری خُلل های منظم [۶] کاربرد دارنـد. همچنین روش ^(۵) BET وا و تخلخلسنج جیوهای [۸] از جملهی این روش ها هستند که در آن از مادهی واسط برای تعیین توزیع اندازه و حجم خُللها، و سطح ویژهی نمونه های متخلخل استفاده می شوند. 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) می تواند روش مناسبی برای آنالیز این لایه ها به شمار آید.

مزیت IBA نسبت بـه روش هـای دیگر تخلخـلسـنجی ایـن اسـت کـه IBA، روشـی بسـیار توانمنـد، متنـوع، غیرمخـرب، چندعنصری و سریع است و نیازی بـه آمـادهسـازی نمونـه نـدارد.

علاوه بر این، توانایی اندازه گیری نمایه ی عمقی میزان تخلخل به هم پیوسته را نیز دارد. اگر حجم لایه ی متخلخل بسیار کوچک باشد، یعنی در حد لایه های زیر میکرون، روش هایی مثل BET و تخلخل سنج جیوه ای [۹] توانایی مشخصه یابی این نمونه ها را ندارند. اما با توجه به نظر پژوهشگران، روش های IBA این توانمندی را دارند تا به عنوان یک روش مناسب برای مشخصه یابی ساختارهای زیر میکرونی و میکرونی نمونه ها استفاده شوند [۱۰].

IBA، شامل یک مجموعه روش های تحلیلی است که براساس برهم کنش های یون- ماده هستند. در این روش ها، باریکــهی یــونی پُرانــرژی حــدود چنــد MeV حاصــل از شتابدهندهها به نمونه تابيده، و محصولات برهم كنش براي آنالیز مواد به کار برده می شوند. با توجه به برهم کنش های مختلف يون- ماده، با اندازه گيرى محصولات مختلف برهم کنش، مطالعهی مشخصه یابی مادهی متخلخل امکان پذیر می شود. با روش (EBS)، بررسی نمایه ی عمقی ناخالصی های مختلف و تعیین چگالی سطحی کل اتمهایی که در لایهی متخلخل وجود دارند ممكن مي شود [١١، ١٢]. دليل موفقيت روش EBS، توانایی آن در اندازه گیری ساختار و ترکیبهای مواد با حساسیت atoms/cm¹ و با قدرت تفکیک ۱۰۰ تـا °A ۳۰۰ در عمـق ۱μm اسـت [۱۳] . عـلاوه بـر ايـن، مطالعهی نمایهی عمقی عناصر سبک با استفاده از آنالیز ERD و تحليل محصولات NRA، همانند ذرات باردار يا پرتو گاما امکانیند است [۱۴–۱۸]. با استفاده از روش آنالیز ERD، اندازه گیری مستقیم مقدار هیدروژن در ماده بدون نیاز به نمون هی استاندارد و نیز تعیین نمایهی عمقی هیدروژن در ماده ممکن می شود [۱۹]. در رابطه با مزیت روش NRA می توان گفت، این روش برای اندازه گیری عناصر سبک در ماده (Li-Mg) و نیز تعیین نمایهی عمقی این عناصر با حساسیت آنالیزی زیاد قابل استفاده است [۲۰].

تاکنون پژوهش هایی در رابطه با مشخصهیابی آلومینای متخلخل انجام شده است. چگالی، ضخامت و نمایهی عمقی ترکیبات اتمی فیلم آلومینای آندی از طریق پس پراکندگی و برهم کنش هستهای یون ها تخمین زده شده است، و همچنین اطلاعاتی از قبیل ضخامت فیلم، توزیع و قطر خُلل از طریق SEM به دست آمده است [۲۱–۲۳]. اندازه گیری توزیع عناصر و بررسی تغییرات میزان تخلخل در نمونه ی آلومینای نامتقارن با

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 روش های SEM و EBS، میزان تخلخل و نمایهی عمقی ترکیبات اتمی آرایه های نانوسیم ها و مواد مغناطیسی در غشای آلومینای آندی تخمین زده شده است [۲۵، ۲۶].

بروهش های فراوانی در مورد تأثیر میزان تخلخل و مورفولوژی آلومینای متخلخل بر روی خواص یگانه ی حسگرهای آلومینا گزارش شده است [۲۷-۳۱]. بررسی ها نشان می دهند که مولکولهای آب جذب شده در حسگرها، منجر به تغییرات خواص الکتریکی آنها می شوند. علاوه بر آن، کنترل ساختار خُلل نظیر: اندازه و توزیع قطر خُلل ها، ضخامت لایه ی متخلخل و مانند آن، تأثیر اساسی در حساسیت حسگرها دارد. حضور ناخالصی یونی در داخل خُلل های منظم که در ضمن فرایند آندیز اسیون تجمع پیدا می کنند، برای ایجاد تغییر در مقاومت ظاهری، هنگامی که اندازه گیری در محدوده ی گسترده ای از مقادیر رطوبت مورد نظر باشد، مطلوب هستند.

در این پژوهش، اکسید آلومینیم متخلخل منظم با استفاده از روش های آنالیز با باریکهی یونی بررسی و مشخصه یابی شده است تا قابلیت این روش برای آنالیز نمونههای متخلخل، ارزیابی شود. اطلاعات مرتبط با نمایهی عمقی ناخالصبی های 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 خُللها، هیچ گونه پراکندگی و یا اتلاف انرژی رخ نمیدهد، در نتیجه به تنهایی با روشهای معمولي و متداول IBA نمي توان ساختار تخلخل را تعيين نمود، بنابراین در این پژوهش، نتایج نمونهی اکسید آلومینیم متخلخل با نمونههای اکسیدآلومینیم غیرمتخلخل و آلومینیم مقایسه شده است. علاوه بر این، باید خاطر نشان نمود که یونها در طی مسیر با عبور از خُللها، انرژی از دست نمی دهند، اما به هنگام عبور از دیواره ها، مقداری انرژی از دست می دهند. اُفت و خیزها در اتلاف انرژی، به صورت آثار القایی ساختار در طیف IBA تا ثیر می گذارد که از این راه نیز می توان اطلاعات با ارزشی روی ساختار تخلخل به دست آورد.



۲. مواد و روشها ۱.۲ آمادهسازی نمونهها

نمونهی متخلخل مورد آزمایش، اکسید آلومینیم آندی (AOO) با خُللهای منظم در آرایش شش ضلعی است و از طریق آندایز آلومینیم خالص در اسید اکسالیت قوی با Hq پایین (کم تر از ۴) ساخته می شود. برای تشکیل خُللها 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 خُللها از جمله قطر خُلل و فاصلهی بین آنها به Hq و ولتاژ آندایز بستگی دارد که با کنترل انتهای خُللهای اکسید آلومینیم، لایهی سدی باریکی از اکسید آلومینیم با ساختار بلوری تشکیل می شود. نمونه ی متخلخل آماده شده است و میزان تخلل داخواه ایجاد کرد [۲]. در آماده شده است و میزان تخلط آن حدود ۲۰٪، قطر خُلل حدود آماده شده است و میزان تخلط آن حدود ۲۰٪، قطر خُلل حدود متخلخل حدود ۲۰ سادی بار و ارتفاع لایهی

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

۲.۲ ابزار آرایی و روش آزمایش

در ایس پیژوهش، بیرای انجام آنیالیز با باریکهی یونی، از شتابدهنده واندو گراف ۳M۷ پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای استفاده شده است. آنالیز نمونه ها با استفاده از باریکه های یونی پروتون، دوترون و هلیم و با جریان حدود ۳ تا ۸۸ ۶ انجام شده است. نمونه های اکسید آلومینیم متخلخل، اکسید آلومینیم غیر متخلخل و هم چنین آلومینیم خالص برای آنالیز با باریکهی یونی تهیه شده است. آزمایش های EBS و NRA در محفظهی برهم کنش خط باریکهی ۱۹۵ و آزمایش گاه واندو گراف با خلأ برهم کنش خط باریکهی ۲۰۰ آزمایشگاه واندو گراف با خلأ

NRA اندازه گیری عناصر سبک از طویق بوهم کنش هسته ای NRA برای انجام این آزمایش، باریکه ای از ذرات دو ترون با انرژی این روش، با بر خورد یونه ای سبک دو ترون به هسته ی اتم های موجود در نمونه، برهم کنش هسته ای رخ می دهد و با اندازه گیری طیف انرژی ذرات حاصل از محصولات برهم کنش، می توان عناصر سبک موجود در نمونه که سطح مقطع برهم کنش نقابل توجهی دارند را به همراه نمایه ی عمقی غلظت آنها مشخص از برهم کنش هسته ای ^{۲۲} (d,p)^{۱۹} از طریق آشکار ساز سد سطحی در زاویه ی پر اکند گی ^۵ هدا اندازه گیری شده اند. مزیت اصلی NRA این است که مقدار یک ایزو توپ معمولاً بدون مشکلات حاصل از دفن سیگنال در زمینه ی دیگر و معمولاً بدون مشکلات حاصل از دفن سیگنال در زمینه ی زیاد

۲.۲.۲ اندازه گیری هیدروژن با استفاده از روش ERD باریکهای از ذرات هلیم با انرژی ۱۸۰۰ keV با زاویهی خراشان به نمونهها تابيده مي شود. چون هليم از هيدروژن سنگين تر است، از طریق EBS نمی توان عنصر هیدروژن هدف را اندازه گیری کرد. در این موارد، هندسهی پراکندگی رو به جلو می تواند برای آشکارسازی اتمهای پس زده شدهی هیدروژن از هدف استفاده شود. بنابراین آشکارساز سد سطحی در زاویه °۳۰ نسبت به امتداد باریکهی فرودی، نصب می شود. از طریق اندازه گیری طیف انرژی هیدروژن پس زده شده، می توان 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 هلیم پراکنده شده به سمت جلو، از اتمهای هیدروژن پس زده شده از هدف، یک ورقهی متوقف کنندهی کپتون با ضحامت ۷ µm در مقابل آشکارساز سد سطحی قرار داده می شود. با توجه به مقدار توان توقف برای نمونه های مختلف، ضخامت ورقمهي متوقيف كننيده طوري انتخباب ميىشود كمه یس پراکنده های سبک پُرانرژی، از ورقه عبور کنند و به آشکارساز برسند، ولی ذرات اولیهی سنگین در ورقه متوقف شو ند.

۳.۲.۲ اندازه گیری از طریق EBS

در این آزمایش ها، باریکه هایی از یون های پروتون با انرژی ۲۰۰۰ keV یون های دوترون با انرژی ۱۴۰۰ keV و یون های هلیم با انرژی های ۲۴۵۰، ۳۱۴۰، keV ۲۹۵۰ و قطر ۱۳m عمود به نمونه ها تابیده شده اند. در این روش انرژی و تعداد یون های پس پراکنده شده در زاویه ی ۱۶۵۰ نسبت به امتداد باریکه ی فرودی، از طریق آشکار ساز سد سطحی اندازه گیری شده اند. EBS یکی از روش های تحلیلی است که نمایه ی عمقی عناصری که به صورت ناخالصی در نمونه حضور دارند را با حساسیت در حد mpd در لایه ی ناز کی از نمونه تعیین می کند.

سطح مقطع پراکندگی $P(\alpha, \alpha)^{16}$ ، دارای تشدیدی پُرقدرت در انرژی E_R =۳۰۴۵ keV است که مقدار آن ۱۶ برابر سطح مقطع رادرفورد و پهنای آن ۱۰ keV است [۳۳]. یونهای فرودی با انرژی بیش تر از انرژی تشدید، پس از عبور از مسافتی از نمونه، به مقدار انرژی تشدیدی E_R کاهش مییابند و در این عمق، پس پراکندگی تشدیدی رخ می دهد. حال با افزایش انرژی باریکه به مقدار B، این پس پراکندگی در عمق بیش تری رخ می دهد، 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، می توان توزیع عمقی یک عنصر را در نمونه به دست آورد.

۳. یافتهها و بحث

شکل ۱، طیف پس پراکندگی EBS و NRA حاصل از تابش باریکهی دوترون با انرژی ۱۴۰۰ keV به روی نمونههای آلومینیم، آلومینای متخلخل و غیرمتخلخل را نشان می دهد. با برازش طیف برهم کنش های هسته ای ^{۱۳}(d,p)^{۱۳} ار (d, p₀)^{۱۳} و ^{۱۳}(d, p₁)^۱⁹ با انرژی واکنش Q به ترتیب ۲۷۲۲، ۱۹۱۹ و ۱۹۴۶ در ناحیهی انرژی داکنش Q به ترتیب ۳۲۰۰۶، می توان غلظت و نمایهی عمقی عناصر سبک نظیر کربن و اکسیژن در نمونه را به دست آورد (جدول ۱). همان طور که در طیف مشاهده می شود، نمونهی آلومینیم، فاقد عناصر سبک است و وجود کربن در عمق نمونهی متخلخل می تواند به دلیل فرایند ساخت نمونه در محلول الکترولیت اسید اکسالیت ۲۰۳_۴ باشد.



شکل ۱. طیف پس پراکندگی حاصل از تابش عمودی باریکهی دوترون با انرژی E_d=۱۴۰۰ keV بر نمونههای آلومینیم، آلومینای غیرمتخلخل و آلومینای متخلخل در زاویهی پراکندگی [°]۱۶۵.

						-	
نمونه	لايه	ضخامت (۱۰ ^{۱۵} atom/cm ^۲)	ضخامت (μm)	Al(at.%)	O(at.%)	C(at.%)	H(at.%)
	,	TIANY	۴٫۳	۳۸	۶.	۲	-
1.1	۲	99 7.	٣	44	56	١	-
الوميناي غيرمتحلحل	٣	1991	١,٧	۶۲	۳۸	-	-
	۴	۷۵۰۰۰	۱۳٫۱	٨٢	۱۸	-	-
1.1. 1.17	١	1. 444	۲۱,۶	74	41	۲	٣٣
الوميناي متحلحل	۲	111481	44,0	۲۸	۵۴	١	١٧

آلوميناي متخلخل	ومینای غیرمتخلخل و	ىر موجود در نمونەي آا	دول ۱. نمایهی عمقی عناص	جد
-----------------	--------------------	-----------------------	--------------------------------	----

دقت اندازه گیری ضخامت، بهتر از ۵٪ و دقت استو کیومتری بهتر از ۱٪ نسبی اسد

قسمت EBS طیف دوترونهای پس پراکنده (بازهی انرژی قسمت EBS طیف دوترونهای پس پراکنده (بازهی انرژی خالص تقریباً تخت هستند (شکل ۱). اما طیف آلومینای غیرمتخلخل در بازهی انرژی ۵۴۰ تا ۸۶۰ لیکنواخت 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 آلومینای)، و خود نشاندهندهی ضخامت کم تر اکسید آلومینیم در آلومینای

دلیل وجود دو قله در طیف برهم کنش O^{۱۱}(d, p₁)^{۱۷}O نمونهی آلومینای متخلخل این است که ضخامت لایهی اکسید آلومینیم در نمونهی متخلخل بیش تر از نمونهی غیرمتخلخل است. زیرا همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود، سطح مقطع برهم کنش O^{۱۷}(d, p₁)^{۱۷}O دارای دو قله در انرژی های ۱۴۰۰ و بیش این است. بنابراین می توان نتیجه گرفت که دو ترون پیش

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

همان طور که در شکل مشاهده می شود، مقدار هیدروژن در نمونهی متخلخل در مقایسه با نمونه های آلومینیم و آلومینای غیر متخلخل قابل توجه است. با برازش داده های آزمایشگاهی، غلظت و نمایهی عمقی هیدروژن قابل اندازه گیری است. وجود هیدروژن در نمونهی متخلخل می تواند به دلیل ساخت نمونه در محلول الکترولیت اسید اکسالیت و یا در اثر رطوبت هوا باشد. هیدروژن های موجود در آلومینیم و آلومینای غیر متخلخل به دلیل آلودگی سطحی است و مقدار آن برای آلومینیم و آلومینای غیر متخلخل تا ضخامت ۶۰۰ (بر حسب یکای 'atom/cm¹ (۱۰¹⁶ به تر تیب ۲۲٪ و ۴٪ اتمی است. نمای عمقی هیدروژن در آلومینای متخلخل در جدول ۱ و شکل ۹ ارائه شده است.



شکل ۲. سطح مقطع برهم کنش O(d, p₁)^WO در زاویهی پراکندگی ^۱۶۵° (۳۳]. [۳۳].



شسکل ۳. طیف ERD حاصل از تابش باریکهی یون هلیم با انرژی E_a=۱۸۰۰ keV و زاویهی خراشان °۷۰ به نمونه های آلومینیم، آلومینای غیر متخلخل و آلومینای متخلخل و زاویهی پراکندگی [°]۳۰ پروتون های پسزده شده.



شکل ٤. طیفهای پس پراکندگی EBS حاصل از تابش عمودی باریکههای هلیم بـا انــرژیهـای ۲۴۵۰، ۳۱۴۰ و ۳۲۵۰ ke۷ بـر روی نمونـهی آلومینـای غیرمتخلخل در زاویهی پراکندگی [°]۱۶۵.



شکل ۵. طیفهای پس پراکندگی EBS حاصل از تابش عمودی باریکههای هلیم بـا انـرژیهـای ۲۴۵۰، ۳۱۴۰ و ۳۲۵۰ keV بـر روی نمونـهی آلومینـای متخلخل در زاویهی پراکندگی [°]۱۶۵.

جدول ۲. مقادیر تمام پهنا در نیم بیشینهی قلهی تشدیدی اکسیژن در نمونهی آلومینای غیرمتخلخل و آلومینای متخلخل

آلومینای متخلخل با انرژی تابشی E _a =۳۲۵۰ keV	آلومینای متخلخل با انرژی تابشی E _a =۳۱۴۰ keV	آلومینای غیرمتخلخل با انرژی تابشی E _α =۳۲۵۰ keV	آلومینای غیرمتخلخل با انرژی تابشی Eα=۳۱۴۰ keV	نمونه و انرژی تابشی
17.	11A	1.9	99	FWHM (keV)

قلهی تشدیدی طیف انرژی تابشی ۳۲۵۰ keV پهن تر از قلهی تشدیدی طیف انرژی تابشی ۳۱۴۰ keV است و همچنین فاصلهی بین قلمه تما لبهی اکسیژن در طیف انرژی تابشی ۱۹۳۵۰ keV بیش تر از طیف انرژی تابشی ۳۱۴۰ keV است. زیرا هر چه انرژی فرودی بیش تر باشد، یون برای رسیدن به انرژی

تشدید، عمق بیش تری را در ماده طی می کند و در نتیجه، مسیر خروجی یون پس پراکنده شده نیز طولانی تر خواهد بود. بنابراین یونهای پس پراکنده شده، انرژی بیش تری در ماده از دست میدهند و قلهی تشدید در انرژی های پایین تر تشکیل می شود. با توجه به این که یون هم در مسیر ورودی و هم خروجی مسافت بیش تری طی می کند، پراکندگی انرژی بیش تر است و قلهی پهن تری ایجاد می شود.

با مقایسه ی شکل های ۴ و ۵، مشاهده می شود که پهنای قله ی تشدیدی در نمونه ی متخلخل بیش تر از نمونه ی غیر متخلخل است که در واقع یکی از ویژگی های آنالیز با باریکه ی یونی نمونه ی متخلخل است. زیرا در طیف پس پراکندگی، اگر نمونه ی متخلخل باشد، یون های فرودی به دلیل تخلخل، در عمق های متفاوتی به انرژی تشدید می رسند که این باعث تغییراتی در اتلاف انرژی می شود و این افت و خیز های اتلاف انرژی، در پهن شدن قله ی طیف انرژی، تأثیر می گذارد. در هنگام خروج یون از نمونه نیز اتلاف انرژی حاصل از خُلل ها در پهن شدن قله سهیم هستند.

ار تفاع بهره در یک طیف، نسبت مستقیم با غلظت عناصر و نسبت عکس با توان توقف دارد. علت کم تر بودن بهره در نمونهی متخلخل نسبت به نمونهی غیرمتخلخل، وجود خُللها است. زیرا در نمونهی متخلخل، چگالی اتمی کم تر از نمونهی غیرمتخلخل است.

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

$$\frac{Y_{p}}{Y_{non}} = \frac{N_{p} \times [s]_{non}}{N_{non} \times [s]_{p}}$$
(1)

Y، *S* و *N* به تر تیب 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 ۲۴۵۰ keV برای دو نمونه آلومینای متخلخل و غیرمتخلخل، در بازهای از انرژی استفاده

مده 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 ۸٫۰ به دست میآید.

برای آنالیز طیفهای حاصل از آنالیز با باریکهی یونی، از کـدهای مختلفی هماننـد SIMNRA [۳۹] Depth (۳۶]، PUMP (۳۸]، RBS-MAST (۳۸] و مانند آن استفاده می شود. در طی سالهای گذشته، سعی شده است که قابلیت آنالیز این کدها برای آنالیز همزمان IBA افزایش پیدا کند. در این پیژوهش، بـه منظـور آنـالیز دادهها از کـد کـامپیوتری پیژوهش، بـه منظـور آنـالیز دادهها از کـد کـامپیوتری سالهای اخیر توسعه یافته است، به سرعت در تکامل است و آنالیز همزمان EBS (۲۹] و NRA، با این کد انجام می شود که نشان از مناسب بودن ابزار تحلیل داده و توانمندی آنالیز با باریکهی یونی و نیز تحلیلی بودن این روش آنالیز و صحت آن

در این پژوهش، از کد کامپیوتری NRA فی از یا برای تحلیل همزمان تمامی طیفهای حاصل از NRA و NRA و EBS استفاده شده است. برای در نظر گرفتن پراکندگی های فارادرفورد، سطح مقطعهای تجربی به کتابخانهی داده این کد اضافه شده است. نتایج برازش در جدول ۱ و شکل های ۶ تا ۹ ارائه شده است.

در جدول ۱ مشاهده می شود که ضخامت لایه ی آلومینای غیرمتخلخل حدود μm ۵٫۶ (ضخامت لایه ی ۱ و ۲) است که در این لایه، استوکیومتری آلومینا به طور نسبی حفظ شده است و در فاصله ی بین لایه ی آلومینا تا لایه ی آلومینیم بکر^(۷)، به تدریج غلظت آلومینیم افزایش یافته و غلظت اکسیژن کاهش می یابد. در نمونه ی آلومینای متخلخل نیز به دلیل وجود هیدروژن، درصد اتمی هر دو عنصر اکسیژن و آلومینیم کاهش می یابد، اما نسبت اتمی آلومینیم به اکسیژن تقریباً ^۸/ است.



شکل ۲. طیفهای برازش شدهی NRA ،EBS 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 NRA و ERD حاصل از تابش باریکههای دوترون، پروتون و آلفا به نمونهی آلومینای متخلخل.



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

٤. نتیجه گیری

غلظت و نمایه ی عمقی نمونه های آلومینای متخلخل و غیرمتخلخل با استفاده از روش های مختلف IBA تعیین شده است. در این پژوهش مشخص شد که ویژگی هایی مانند ضخامت و نمایه ی عمقی عناصر آلومینای متخلخل با استفاده از اروش آنالیز با باریکه ی یونی به صورت غیرمخرب قابل اندازه گیری است. با توجه به گستره ی کاربرد آلومینای متخلخل همانند حسگرها و مانند آن، تعیین سازو کار عملکرد آنها از اهمیت زیادی برخوردار است. بررسی سابقه ی موضوع نشان می دهد که تاکنون حضور مقدار قابل توجه هیدروژن در نشده است. علاوه بر این، مشاهده ی حضور کربن در این لایه ها تشده است. علاوه بر این، مشاهده ی حضور کربن در این لایه ها تشده است. علاوه بر این، مشاهده ی حضور کربن در این لایه ها تشده است. علاوه بر این، مشاهده ی حضور کربن در این لایه ها گزارش نشده است و بنابراین عملکرد آن بر سازو کار اثر این پژوهش می تواند در درک پدیده ی حسگری و تعیین گستره ی کاربرد این حسگر مفید باشد.

از طرفی در روش آنالیز با باریکوی یونی، با توجه به تنوع یونها، بازهی گستردهی انرژی در دسترس، و برهم کنشهای 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 تخلخل بر طیف قلههای تشدیدی، ارزیابی ساختاری نمونههای متخلخل انجام شده است. با توجه به دستاوردهای این پژوهش، مشخصهیابی برخی از ویژگیهای نمونههای متخلخل مانند تعیین غلظت و نمایهی



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: Imperical 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, Prosity 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 تشدیدی، اطلاع از ساختار نمونهی متخلخل در مقایسه با سایر نمونهها امکانپذیر است.

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

یےنوشتھ

1. Interactional Union of Pure and Applied Chemistry

2. Scannening 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, Indepth 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_anowska, 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. Pirota, 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. Pirota, 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 moisure 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. Szilagyi, 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-Institutfur PlasmaPhysik, Garching (1997).

[37] E. Szilagyi, 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. Szilágyi, 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.