

تأثیر لایه‌های مختلف اکسید بر خواص حسگری فیلم آلومینای آندی نانوحفره‌دار

حامد عباسیان^۱، محمد الماسی کاشی^۲، عبدالعلی رضائی^۲ و علی خیاطیان^۲

۱. پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان

۲. دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان

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

چکیده

در کار حاضر، قالب اکسید آلومینیوم آنده شده به وسیله روش آنده نرم شتاب‌دار و در اسید فسفریک ۰/۶ مولار و با ولتاژ آنده ۱۷۵ ولت ساخته شد. قطر حفره‌ها توسط سونش شیمیایی نمونه‌ها در اسید فسفریک ۰/۵ 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 امپدانس، مشخصات حسگری نمونه‌های ساخته شده نسبت به رطوبت مورد بررسی قرار گرفت. اندازه‌گیری‌ها نشان داد که بیشترین میزان پاسخ حسگری نسبت به رطوبت مربوط به حسگر ساخته شده توسط نمونه با ۴۰ دقیقه سونش می‌باشد. برای این حسگر آستانه 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 امپدانس

۱. مقدمه

فضایی، هواشناسی، نگهداری تجهیزات صنعتی و غیره مورد

توجه قرار گرفته‌اند [۱-۴].

معمولاً سازوکار حسگری در حسگرهای الکتروشیمیایی بر پایه سنسجش مشخصه ولتاژ، جریان، رسانندگی یا امپدانس می‌باشد. هنگامی که این حسگرها در معرض شارش گاز قرار می‌گیرند مولکول‌های گاز با سطح حساس آنها واکنش داده و با تغییر تعداد و یا میزان تحرک حامل‌های بار مقدار امپدانس (رسانندگی) آنها را تغییر می‌دهند. تغییر نسبی در امپدانس (رسانندگی) متناسب با تغییر نسبی در تراکم مولکول‌های گاز پیرامونی می‌باشد. البته میزان تغییر

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

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

۲. روش ساخت

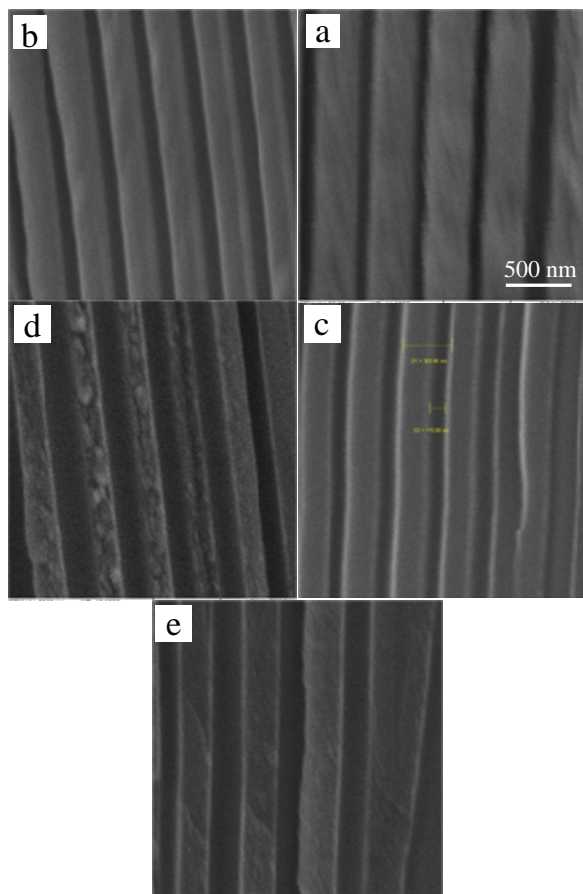
در این فعالیت برای ساخت فیلم‌های آلومینای نانوحفره‌دار از آنده کردن نرم شتاب‌دار استفاده شد. پیش از آنده کردن، فیلم‌های آلومینیومی خالص (با خلوص ۹۹/۹۹٪ و دارای ضخامت و قطر به ترتیب ۰/۵ و ۱۲ میلی‌متر) توسط استون و آب دوبار تقطیر شسته شد. برای ایجاد سطحی کاملاً صاف و صیقلی، نمونه‌ها در مخلوط اتانول و اسید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

مرحله اول: در حالی که دمای جلو و پشت نمونه در صفر درجه سانتی‌گراد نگهداشته شده بود نمونه به مدت ۵ دقیقه تحت اختلاف پتانسیل ۲۵ ولت آنده گردید. در این مرحله از آنده کردن با تشکیل یک لایه اکسید روی سطح نمونه امکان آن فراهم می‌شود تا بتوان در مراحل بعد، ولتاژ آندی را بدون وارد آمدن هیچ گونه آسیبی به نمونه بالا برد. مرحله دوم: بدون ایجاد تغییر 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. مرحله سوم: در این مرحله دمای پشت نمونه با نرخ ثابت یک درجه در دقیقه از صفر تا ۲۳ درجه سانتی‌گراد بالا برده شد. این در حالی بود که دمای جلو نمونه در صفر درجه سانتی‌گراد ثابت نگه داشته شده بود. مرحله چهارم: از این زمان به بعد آنده کردن تحت شرایط ثابت (دمای جلو نمونه صفر درجه سانتی‌گراد، دمای پشت نمونه ۲۳ درجه سانتی‌گراد و ولتاژ آندی ۱۷۵ ولت) ادامه یافت به گونه‌ای که آنده کردن به مدت ۹۰۰۰ ثانیه طول کشید. به روش شرح داده شده در بالا، پنج نمونه با شرایط

در امیدانس علاوه بر تراکم مولکول‌های گاز، به نوع و قدرت برهم‌کنش بین مولکول‌های گاز با سطح حساس حسگر نیز بستگی دارد. پس با انتخاب سطح حساس مناسب می‌توان پاسخ و تمیزپذیری حسگر را برای یک گاز مشخص اصلاح و به حد استاندارد مورد نظر رساند. بنابراین در سال‌های اخیر بخش گسترده‌ای از تحقیقات انجام شده بر روی حسگرها، به طراحی و ساخت ماده مناسب برای حسگری با قابلیت تمیزپذیری یک نوع خاص از گاز معطوف گردیده است. از جمله این حسگرها می‌توان به حسگرهای پلیمری [۵ و ۶] و سرامیکی [۷ و ۸] اشاره نمود. این حسگرها به علت سهولت در ساخت و هزینه نسبتاً پایین آنها بیش از سایر حسگرها مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

علیرغم پیشرفت‌های حاصل شده در زمینه تولید سنسورهای گازی بر پایه لایه‌های نازک، در سال‌های اخیر با رشد و توسعه فناوری نانو و بهینه ساختن حسگرهای گازی به کمک نانو ساختارها از جمله ساختارهای نانوحفره و نانوسیم انتظار می‌رود پارامترهای مهم حسگری نظیر پاسخ و زمان پاسخ به دلیل افزایش نسبی سطح مؤثر در آنها به طور قابل ملاحظه‌ای (تا ده‌ها مرتبه) بهبود یابند.

از چند دهه پیش استفاده از آلومینای آندی به عنوان حسگر رطوبت به دلیل برخورداری از ساختار نانوحفره‌دار با سطح مؤثر بسیار زیاد و نیز ویژگی‌های نیمه رسانایی مطلوب مورد توجه بوده است [۹-۱۳]. حسگر Al_2O_3 به عنوان یک ابزار مهم و کاربردی در اندازه‌گیری و کنترل رطوبت در صنایع و سیستم‌های 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 بازه‌های رطوبتی خاص و حوزه‌های مختلف صنایع، کشاورزی و نیز فرایندهای کنترلی افزایش و بهبود بخشند. همچنین به علت اهمیت استراتژیک حسگرهای بر پایه فیلم آلومینای نانوحفره‌دار، مطالعات وسیعی برای درک و شناخت عملکرد و سازوکار حسگری در آنها انجام شده و خصوصیات حسگری این ساختار توسط محققان متعددی گزارش شده است [۱۴-۲۱]. در این تحقیق با ساخت حسگرهای بر پایه فیلم آلومینای



شکل ۳. تصاویر SEM از سطح مقطع نمونه‌ها که در مدت زمان‌های مختلف سونش شده‌اند. (a) بدون سونش و (b)، (c)، (d) 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 امپدانس آنها در رطوبت‌ها و فرکانس‌های مختلف اندازه‌گیری گردیدند.

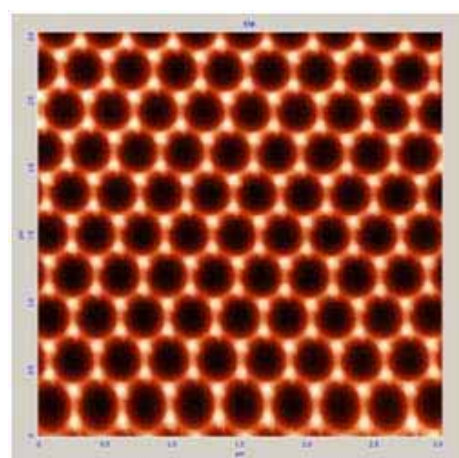
۳. نتایج و بررسی‌ها

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. فاصله بین حفره‌های در این نمونه حدود ۳۵۰ نانومتر می‌باشد.

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



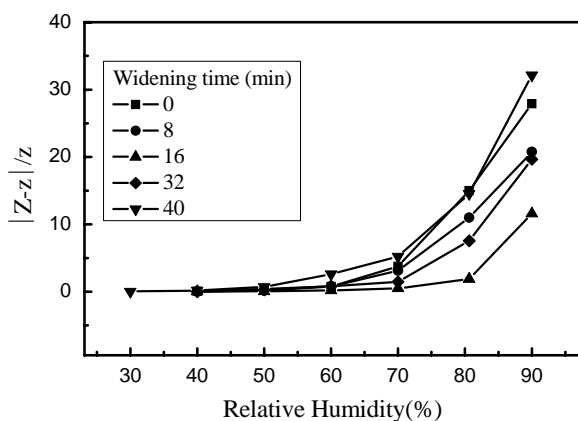
شکل ۱. تصویر سیستم تزریق رطوبت و اندازه‌گیری ویژگی‌های حسگری رطوبت.



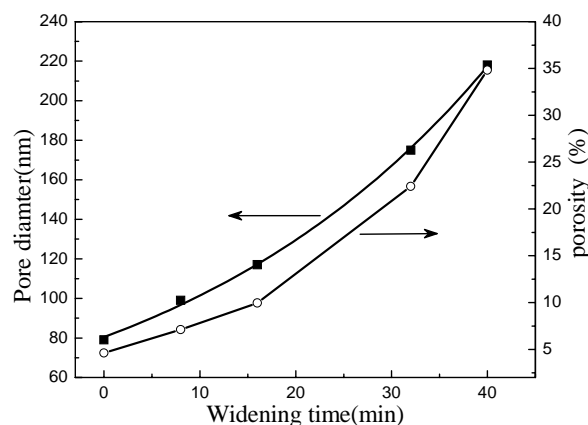
شکل ۲. تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی از کف حفره‌ها در نمونه آنده شده و بدون سونش (تصویر $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$).

یکسان آنده شدند. به منظور بررسی تأثیر افزایش قطر حفره‌ها، ۴ نمونه به طور جداگانه داخل محلول اسید فسفریک نیم مولار و در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و در مدت زمان‌های ۸، ۱۶، ۳۲ و ۴۰ دقیقه سونش شدند و یک نمونه بدون تغییر قطر نگهداشته شد. ریخت سطح و اندازه حفره‌ها توسط میکروسکوپ‌های نیروی اتمی و الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت.

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



شکل ۵. منحنی تغییرات پاسخ برحسب رطوبت نسبی برای نمونه‌ها با زمان‌های عریض شدگی متفاوت در فرکانس ۱۱۰ Hz.



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

می‌توان میزان تغییرات تخلخل سطح را توسط کمیت درصد حفره‌ای بودن P با رابطه (۱) مشخص نمود:

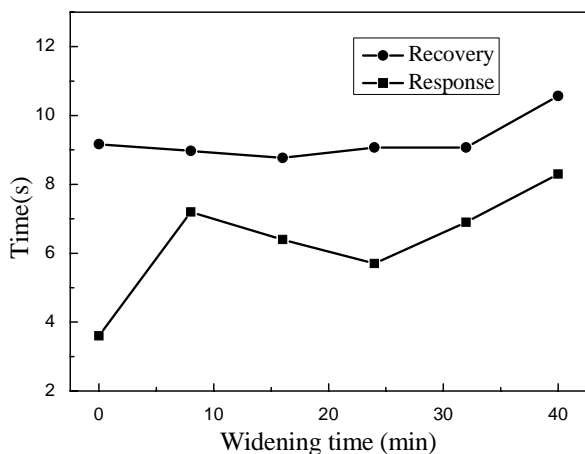
$$P = \frac{\text{سطح تخلخل}}{\text{سطح یاخته}} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{r}{D_C}\right)^2 \times 100\% \quad (1)$$

در این رابطه r شعاع حفره و D_C فاصله 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 لایه سطحی حسگرها نقش اصلی را در خواص حسگری آنها ایفا می‌نمایند 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 می‌توان گفت که درصد حفره‌ای بودن با پاسخ حسگر ارتباط مستقیم دارد.

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

که از نمودار مشخص است می‌توان یک منحنی نمایی صعودی از نقاط مشخص شده عبور داد که از رابطه‌ای به صورت $D = A + Be^{t/c}$ پیروی می‌نماید. در این رابطه D و t به ترتیب اندازه قطر حفره و مدت زمان سونش شیمیایی و A ، B و C مقادیر ثابتی می‌باشند که به ترتیب برابر ۲۵/۴۴۸۹، ۵۴/۵۱۱۳ و ۳۲/۰۰۴۵۸ هستند. افزایش نمایی قطر حفره‌ها با زمان سونش نشان می‌دهد که سرعت حل شدن فیلم اکسید آلومینا در دیواره حفره‌ها با گذشت زمان افزایش می‌یابد. همچنین این پدیده نشان می‌دهد که حل شدن آلومینا در دیواره حفره‌ها به صورت لایه لایه بوده و نیز سرعت حل شدن لایه‌های مختلف متفاوت می‌باشد. از آنچه که در بالا بیان شد می‌توان نتیجه گرفت که جنس و ترکیب شیمیایی لایه‌های مختلف آلومینا که در طی فرایند آماده کردن تشکیل شده‌اند به تدریج تغییر می‌نمایند به گونه‌ای که مقاومت لایه‌ها در برابر خوردگی از سطح به سمت عمق دیواره حفره‌ها کاهش و لذا سرعت انحلال افزایش می‌یابد. جنس لایه‌های مختلف آلومینای آندی وابسته به میزان نفوذ آنیون‌های فسفات در آنها متفاوت خواهد بود. در لایه‌های سطحی که میزان نفوذ آنیون بیشتر از لایه‌های داخلی (خالص‌تر) است میزان استحکام لایه اکسید بیشتر می‌باشد. شایان ذکر است که تغییر جنس لایه‌ها توسط جوی و همکارانش نیز گزارش شده است [۲۲].

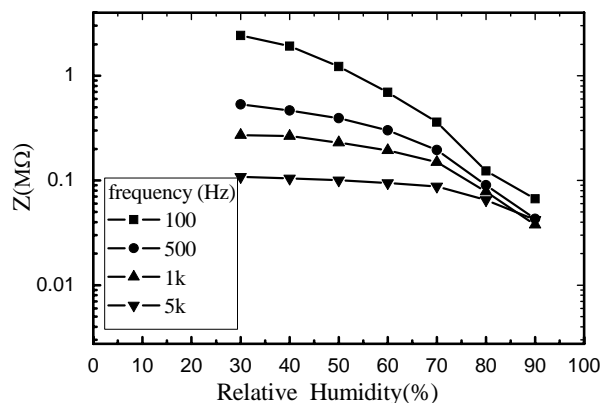


شکل ۷. منحنی تغییرات زمان پاسخ و بازیافت برای حسگرهای مختلف.

می‌باشند. با قرار گرفتن حسگر در معرض رطوبت، مولکول‌های آب می‌تواند توسط سطح فیلم و نیز دیواره حفره‌های اکسید آلومینا جذب سطحی گردند. با افزایش قطر حفره‌ها امکان تزریق رطوبت به داخل آنها افزایش یافته و از طرف دیگر سطح مؤثر حسگر دستخوش تغییر می‌گردد. همچنین با افزایش 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 فسفریک و به مدت ۴۰ دقیقه قابلیت جذب و واجذب مولکول‌های آب توسط سطح دیواره‌ها افزایش یافته و بنابراین میزان پاسخ حسگر افزایش 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 آندة 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 نانوحفره‌دار دارای ساختار لایه لایه با جنس متفاوت می‌باشد، این با کنترل زمان سونش شیمیایی فیلم آلومینای آندی و لایه برداری دقیق از دیواره حفره‌ها می‌توان 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.

می‌یابد. از بررسی پاسخ حسگرهای مختلف در بازه رطوبتی بالای ۵۰٪ می‌توان دریافت که با افزایش زمان سونش از صفر به ۱۶ دقیقه پاسخ حسگری نمونه‌ها 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 می‌دهد به گونه‌ای که پاسخ حسگر در رطوبت نسبی ۹۰٪ حدود ۳۵ می‌باشد. همچنین این حسگر قابلیت آشکارسازی دارای حداقل رطوبت ۳۰٪ می‌باشد.

در شکل ۶ منحنی‌های تغییرات امپدانس برحسب رطوبت‌های نسبی مختلف و در فرکانس‌های متفاوت برای حسگر بهینه، یعنی نمونه با ۴۰ دقیقه سونش، نشان داده شده است. این نمودار نشان می‌دهد که با افزایش فرکانس، تغییر امپدانس مدار یا به عبارتی پاسخ کاهش می‌یابد. در شکل ۷ منحنی تغییرات زمان پاسخ و بازیافت برای حسگرها نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود زمان پاسخ و بازیافت از مرتبه کمتر از ۱۰ ثانیه است که در گزارش‌ها قبلی کمتر به آنها دست یافته‌اند و از نکات بارز کار حاضر می‌باشد.

عوامل مختلفی بر نرخ و میزان پاسخ حسگرهای رطوبت ساخته شده بر پایه 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 Bandyopadhyay, *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.
 6. 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 Ketrion, *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*



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

1. Institute of Nanoscience and Nanotechnology, Kashan University, Kashan, Iran

2. 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