

almac@kashanu.ac.ir :

(دریافت مقاله: ۱۳۸۷/۶/۱۱؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۸۹/۳/۱۳)

۴۰

۹۰ ۴۰

رشد لایه ظاهر می‌شوند [۸]. در مدت زمان تشکیل لایه، آنیون‌ها روی سطح آلومینای با بار مثبت از طریق پیوند هیدروژنی بین اتم‌های هیدروژن مولکول آب و اتم‌های اکسیژن اکسی آنیون‌های بزرگتر جذب می‌شوند که این یون‌ها به واسطه یک غلاف آب جذب شده، دورتر از سطح قرار می‌گیرند. سطح آلومینا در مجاورت بخار آب، پوشیده از هیدروکسید می‌شود. گروه‌های OH^- جذب کاتیون‌های Al^{3+} و یون‌های H^+ جذب یون‌های اکسیژن شده و گروه‌های Al-OH با دیگر مولکول‌های آب جذب شده، پیوند هیدروژنی تشکیل می‌دهند [۹ و ۱۰]. به علت حضور انواع یون‌ها، سطح آلومینا به همراه آب جذب شده خواص الکترولیتی پیدا می‌کند [۱۱]؛ به عبارتی یک واکنش اسیدی در محلول آبی به وجود می‌آورد [۱۲].

ساخت حسگرهای گازی یکی از موضوعات مورد توجه در دهه‌های اخیر به جهت کاربردهای گسترده آنها در صنایع مختلف غذایی، شیمیایی، بهداشتی، نظامی و حتی تحقیقات فضایی بوده است [۱-۴]. ساخت حسگرهای گازی رطوبت با استفاده از آلومینای متخلخل تقریباً از پنجاه سال پیش با کشف اثر بخار آب بر روی خواص الکتریکی این لایه‌ها، مورد توجه زیادی قرار گرفته و تا کنون تحقیقات گسترده‌ای برای بهبود خواص حسگری رطوبت آن انجام شده است [۵-۷]. لایه آلومینای متخلخل دارای یک سطح فعال است که شامل آنیون‌های اسیدی، همراه با یون‌های OH^- و یون‌های Al^{3+} ته‌نشین شده در حفره‌هاست که به طور ذاتی در طول مدت

بازیافت حدود ۴۰ ثانیه به رطوبت‌های بالای ۷۰٪، حسگر اکسالیک ۳۰ ولت با زمان‌های پاسخ و بازیافت حدود ۵۰ ثانیه به رطوبت‌های بالای ۶۰٪ و حسگر سولفوریک ۱۵ ولت با زمان‌های پاسخ و بازیافت حدود ۱۰۰ ثانیه به بازه‌های رطوبتی بالای ۲۰٪ حساس می‌باشند. با ظهور روش آندیزاسیون سخت که اخیراً گزارش شده است [۱۹]، می‌توان نانوحفره‌های آلومینا را در چگالی جریان بسیار بالا برای ساخت حسگرهای رطوبت ایجاد کرد. در این تحقیق بر اساس تجربه ساخت نانوحفره‌ها به روش آندیزاسیون سخت [۲۰]، نمونه‌ها در ولتاژهای مختلف با استفاده از ترکیب‌های مختلف اسید سولفوریک و اسید اکسالیک به عنوان الکترولیت، به روش آندیزاسیون سخت ساخته شده و اثر قطر حفره و چگالی جریان آندیزاسیون یا به عبارتی میزان نفوذ آنیون‌های اسیدی در لایه آلومینا بر حساسیت و زمان‌های پاسخ و بازیافت این لایه‌ها در بازه‌های مختلف رطوبت، بررسی می‌شود.

با توجه به گستره وسیع پارامترهای آرایه‌ای نانو حفره‌های آلومینا، نظیر قطر حفره‌ها و تخلخل، انجام تحقیقات جدید هنوز به صورت قابل توجهی مورد نظر می‌باشد.

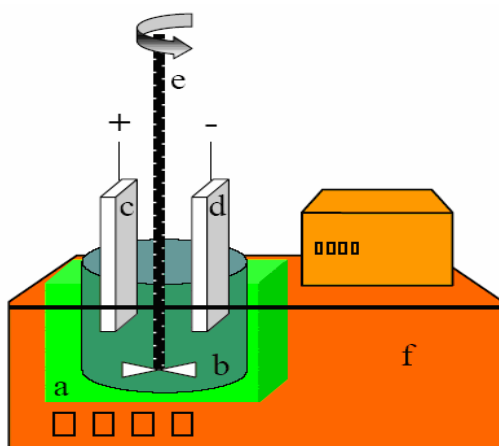
مرحله تجربی شامل ساخت و آماده سازی نانوحسگرها برای اندازه‌گیری، طراحی سیستم اندازه‌گیری و انجام آزمایش در رطوبت‌ها، ولتاژها و فرکانس‌های مختلف برای نمونه‌های مختلف ساخته شده است.

فرایند ساخت در سه مرحله آندیزاسیون، لایه نشانی و اتصال سازی انجام می‌شود. ابتدا ورقه آلومینیوم خالص (۹۹/۹۹٪) در اندازه مورد نظر (قرصی به شعاع ۶ mm) برش داده شده و سپس به مدت چند دقیقه در استون تحت شستشو قرار داده می‌شود تا چربی‌ها و هرگونه آلودگی دیگر روی سطح نمونه از بین برود. برای داشتن یک سطح صاف و صیقلی جهت دست یابی به آرایه‌ای منظم از حفره‌ها که حداقل افت و خیز را داشته باشند، سطح نمونه تحت عمل الکتروپولیش قرار می‌گیرد. طی این مرحله، از ترکیب اتانول و اسید پرکلریک به نسبت

دانشمندی هندی به نام نچار و همکارش، تحقیقات گسترده‌ای را برای بررسی خواص فیزیکی حسگر Al_2O_3 متخلخل و توصیف مکانیسم‌های حسگری رطوبت آن انجام دادند [۱۳-۱۵] و دو مکانیسم حسگری را برای این لایه‌ها پیشنهاد کردند. تونل زنی الکترونی بین مولکول‌های آب در رطوبت‌های پایین (زیر ۴۰٪) و انتقال پروتون (H^+)‌های ناشی از آنیون‌های اسیدی و یونیزاسیون آب و گروه‌های $AIO(OH)$ در رطوبت‌های بالا (بالای ۴۰٪) اساس این دو مکانیسم متفاوت بود.

با ظهور آرایه‌های منظم نانوحفره‌های آلومینا در سال ۱۹۹۵ توسط ماسودا و همکارانش [۱۶]، تحقیقات جدیدی بر روی حسگرهای گازی بر اساس این نانوحفره‌ها آغاز شده است [۱۷]، نچار و همکارش در سال ۱۹۹۸ با ساخت دو حسگر یکسان در محلول‌های مشابه اسید سولفوریک در دو چگالی جریان متفاوت، به بررسی اثر میزان نفوذ یون‌ها در لایه آلومینا بر روی حساسیت آن پرداختند. آنها نشان دادند که افزایش چگالی جریان آندیزاسیون، چگالی سطحی حفره و در نتیجه تخلخل لایه را که یکی از عوامل مؤثر بر حساسیت بوده و با حساسیت نسبت مستقیم دارد، کاهش می‌دهد ولی در عوض سبب افزایش میزان ناخالصی‌های آنیونی درون لایه می‌شود. در حفره‌های دارای آنیون‌های بیشتر، مکان‌های آنیونی نزدیکتر به هم قرار گرفته و حساسیت افزایش می‌یابد [۱۷].

از آنجا که چگالش موئین توانایی حسگری یک ماده را افزایش می‌دهد، توزیع قطر حفره به عنوان یک پارامتر مهم در تعیین حساسیت در یک بازه رطوبتی خاص بسیار مورد توجه است [۱۶]. در تحقیقی که توسط دیکسی و همکارانش [۱۸] در سال ۲۰۰۲ انجام شد، با ساخت دو حسگر در اسید اکسالیک در ولتاژهای ۳۰ و ۵۰ ولت و یک حسگر در اسید سولفوریک در ولتاژ ۱۵ ولت به روش آندیزاسیون نرم، اثر قطر حفره بر حساسیت و زمان‌های پاسخ و بازیافت حسگر مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق نشان داده شد که قطر حفره کمتر، حساسیت به دامنه‌های رطوبتی پایین‌تر را افزایش داده ولی باعث افزایش زمان‌های پاسخ و بازیافت حسگر هم می‌شود به طوری که حسگر اکسالیک ۵۰ ولت با زمان‌های پاسخ و



شکل ۱. طرحواره یک سلول الکتروشیمیایی.

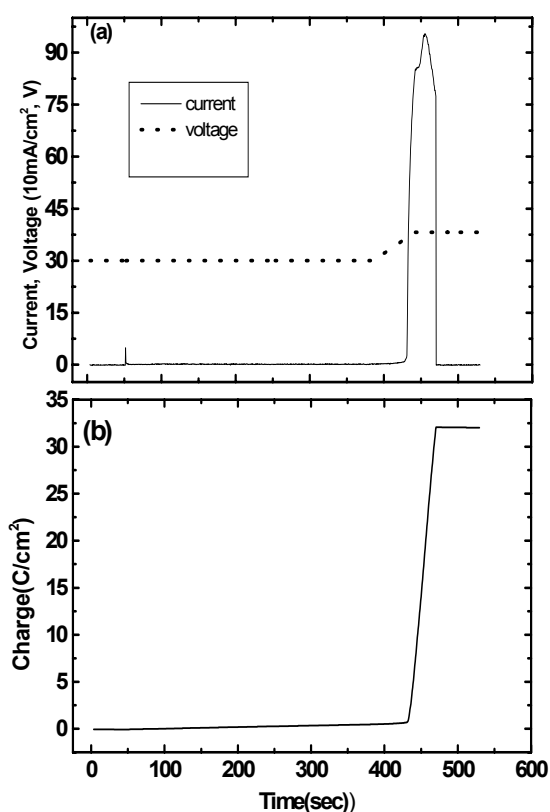
جدول ۱. شرایط ساخت نانوحسگرها.

| نمونه | نوع الکترولیت | ولتاژ آندیزاسیون (V) | زمان آندیزاسیون (min) | نوع حسگر ساخته شده |
|----------------|----------------------------------------------------|----------------------|-----------------------|--------------------|
| N _۱ | مخلوط اسید اکسالیک ۰/۴ M و اسید سولفوریک ۰/۰۷ M | ۴۴ | ۱۰ | لایه سدی |
| N _۲ | مخلوط اسید اکسالیک ۰/۴ M و اسید سولفوریک ۰/۱۵ M | ۳۸ | ۷ | لایه سدی |
| N _۳ | مخلوط اسید اکسالیک ۰/۴ M و اسید سولفوریک ۰/۰۷ M | ۴۴ | ۱۰ | دیواره |
| N _۴ | مخلوط اسید اکسالیک ۰/۴ M و اسید سولفوریک ۰/۱۵ M | ۳۸ | ۷ | دیواره |

به گونه‌ای است که جریان پس از گذشت حدود ۳۰-۲۰ ثانیه افت کرده و به یک مقدار حدی میل می‌کند. حدود ۳ دقیقه پس از افزایش اولیه ولتاژ، مدار را قطع کرده و نمونه با آب دو بار تقطیر شستشو داده شده و برای مرحله آندیزاسیون آماده می‌شود.

بعد از عمل الکتروپولیش نمونه یک سطح صاف و صیقلی خواهد داشت که افت و خیزهای آن به حد نانومتر رسیده و جهت انجام آندی مناسب است. با استفاده از روش آندیزاسیون سخت مطابق جدول ۱، نانو حفره‌ها بر روی قرص آلومینیوم آماده شده، در مخلوط اسیدهای سولفوریک و اکسالیک در دمای صفر درجه سانتیگراد ایجاد می‌شوند. در این روش ابتدا یک آندی نرم ۵ دقیقه‌ای در ولتاژ ثابت انجام می‌شود تا بستر

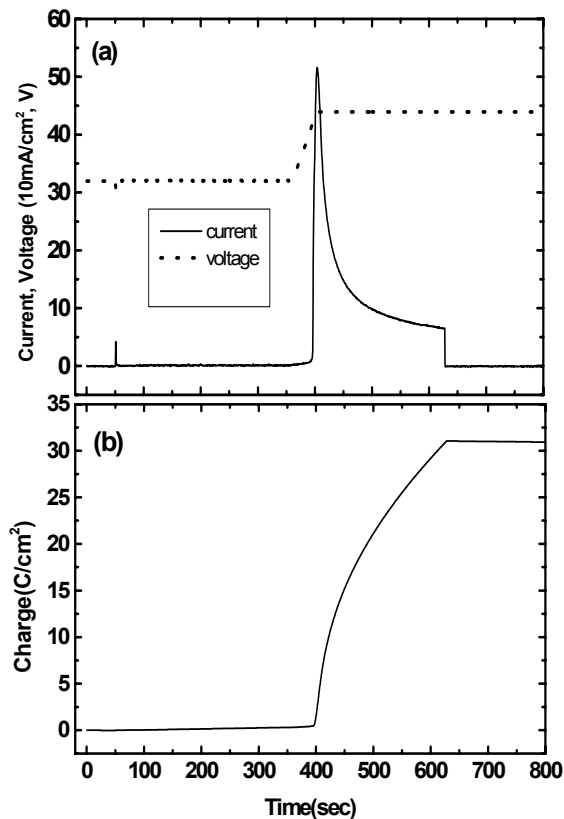
حجمی چهار به یک به عنوان محلول الکتروپولیش استفاده می‌شود. فرایند الکتروپولیش و تمامی مراحل بعدی آندیزاسیون، داخل یک سلول الکتروشیمیایی که به صورت طرحواره در شکل ۱ نشان داده شده، انجام می‌گیرد. جهت انجام فرایند الکتروپولیش ابتدا ولتاژ منبع تغذیه بر روی مقدار ۲۰V تنظیم شده و سپس مدار وصل می‌گردد به طوری که قرص آلومینیومی به قطب مثبت و تیغه‌ای از جنس پلاتین به قطب منفی منبع وصل می‌شوند. حال جریان از صفر به حدود ۵۰mA بالا برده می‌شود، بعد از چند ثانیه ولتاژ شروع به بالا رفتن می‌کند تا به مقدار ۲۰V که از قبل تنظیم شده است برسد. علت این افزایش ولتاژ در جریان ثابت صیقلی شدن سطح آلومینیم است که باعث افزایش مقاومت می‌گردد. نرخ کنده شدن یونها از سطح نمونه



شکل ۳. (a) منحنی‌های ولتاژ و ولتاژ و جریان بر حسب زمان، (b) منحنی بار بر حسب زمان برای آنديزاسيون سخت در مخلوط اسيد اكساليك 0.4 M و اسيد سولفوريك 0.15 M در ولتاژ 3.8 V . آنديزاسيون از ثانيه ۵۰ شروع شده، به مدت ۵ دقيقه آنديزاسيون نرم در ولتاژ ثابت حدود 3.0 V انجام شده و پس از آن وارد فاز سخت مي‌شود.

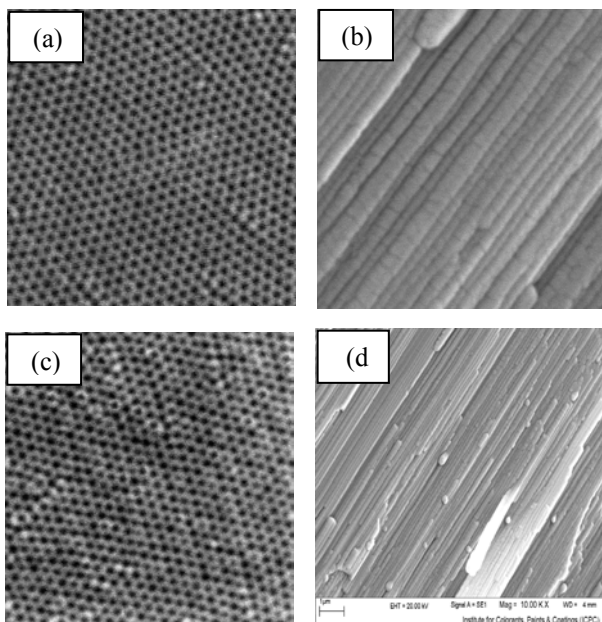
در روش آنديزاسيون سخت مدت زمان آنديزاسيون خيلي کوتاه است زيرا به دليل چگالي جريان بسيار بالا، سرعت حفاري زياد بوده و عمق حفره‌ها به سرعت زياد مي‌شود به همين دليل مقدار بار جابه‌جا شده را به عنوان معياري از ميزان آنديزاسيون قرار داده و زمان آنديزاسيون طوري تنظيم مي‌شود که مقدار بار در تمام موارد برابر 31 C/cm^2 باشد. در اين روش به علت وجود چگالي جريان بسيار بالا، مقدار آنيون‌هاي بيشتري در لايه اکسيد آلومينا نفوذ کرده و در نتيجه انتظار مي‌رود که رفتار حسگرهاي ساخته شده با اين روش نسبت به روش آنديزاسيون نرم تفاوت محسوسي داشته باشد.

در شکل ۴ عکس SEM از ديواره حفره‌هاي يك نمونه آنديزاسيون شده به روش آنديزاسيون سخت که ابتدا تحت يك



شکل ۴. (a) منحنی‌های ولتاژ و ولتاژ و جریان بر حسب زمان، (b) منحنی بار بر حسب زمان برای آنديزاسيون سخت در مخلوط اسيد اكساليك 0.4 M و اسيد سولفوريك 0.07 M در ولتاژ 4.4 V . آنديزاسيون از ثانيه ۵۰ شروع شده، به مدت ۵ دقيقه آنديزاسيون نرم در ولتاژ ثابت حدود 3.0 V انجام شده و پس از آن وارد فاز سخت مي‌شود.

آلوميناي مقاوم براي رفتن به فاز سخت و تحمل جريان‌هاي بالا فراهم شود، سپس ولتاژ با نرخ 0.6 V ولت بر ثانيه افزايش داده مي‌شود. طی افزايش ولتاژ، جريان در ولتاژ خاصي که اصطلاحاً ولتاژ شکست ناميده مي‌شود، افزايش فوق العاده سريعي پيدا کرده و بعد از آن به طور نمایی کاهش مي‌يابد. منحنی‌هاي ولتاژ، جريان و بار بر حسب زمان برای آنديزاسيون در دو ولتاژ 3.8 و 4.4 ولت به ترتيب در شکل‌هاي ۲ و ۳ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده مي‌شود بيشتري جريان آنديزاسيون برای نمونه 3.8 ولتي به دليل غلظت بالاتر اسيد سولفوريك موجود در محلول الكتروليت آن، حدود 954 mA/cm^2 بوده در حالي‌که اين مقدار برای نمونه 4.4 ولتي در حدود 517 mA/cm^2 مي‌باشد.

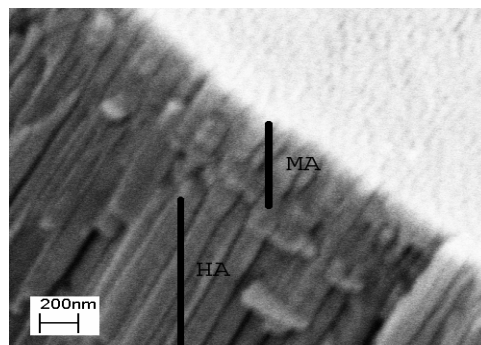


شکل ۵. عکس SEM از (a) و (b) کف و دیواره‌های نمونه ۴۴ ولتی، (c) و (d) کف و دیواره‌های نمونه ۳۸ ولتی. اندازه شکل‌های (a)، (b) و (c) ۴ میکرومتر مربع و اندازه شکل (d) ۱۰۰ میکرومتر مربع است.

ایجاد شده پیوسته بوده و در تمام نقاط، رسانا باشد. پس از لایه نشانی، با هدایت سنجی سطح نمونه‌ها می‌توان از رسانندگی سطوح ایجاد شده مطمئن شد.

می‌دانیم که در طول مدت رشد لایه اکسید آلومینا مقدار آنیون‌های بیشتری در لایه سدی نسبت به دیواره‌های حفره‌ها نفوذ می‌کنند؛ بنابراین با ساخت حسگرهای لایه سدی و مقایسه میزان حساسیت آنها با حسگرهای دیواره می‌توان تأثیر میزان نفوذ آنیون‌های اسیدی بر حساسیت حسگر رطوبت را مورد بررسی قرار داد. پس از لایه نشانی، یک رشته سیم مسی بسیار نازک برای قرار گرفتن در مدار بر روی هر طرح ایجاد شده، به وسیله چسب نقره چسبانیده می‌شود. در نمونه‌های لایه سدی، قطب دیگر مدار به آلومینیوم وصل می‌شود. باید کاملاً دقت شود که از ایجاد هر گونه اتصال کوتاه در مدار از طریق تماس چسب نقره و یا سیم مسی به نوار آلومینیوم کنار نمونه جلوگیری شود. در برخی از نمونه‌های لایه سدی، نفوذ چسب به درون حفره‌ها و رسیدن آن به لایه سدی باعث تخریب حسگر می‌گردد.

یکی از مهم‌ترین قسمت‌های سیستم اندازه‌گیری، سامانه



شکل ۴. عکس SEM از دیواره‌های حفره‌های ایجاد شده به روش آندیزاسیون سخت.

آندیزاسیون نرم چند دقیقه‌ای قرار گرفته، نشان داده شده است و در آن حدود فاز نرم و سخت به خوبی نمایان است. در شکل ۵ عکس SEM از کف و دیواره‌های دو نمونه ۳۸ و ۴۴ ولتی نشان داده شده است.

با ساخت دو نوع حسگر دیواره و لایه سدی به وسیله دو طرح مختلف لایه نشانی بر روی نمونه‌های آندیزاسیون شده که منجر به ایجاد دو نوع خازن می‌شوند، می‌توان به اثر مقدار آنیون‌های اسیدی موجود در دیواره‌ها و لایه سدی بر حساسیت پی برد. پس از پایان مرحله آندیزاسیون، نمونه‌ها برای لایه نشانی آماده می‌شوند. لایه‌ای نازک با توجه به نوع حسگر، با روش تبخیر به وسیله باریکه الکترونی که یکی از روش‌های انباشت فیزیکی بخار است، بر روی نمونه نشانده می‌شود. در حسگر نوع دیواره، دیواره‌های حفره‌ها به صورت یک خازن مسطح با سطح مقطع مستطیلی عمل حسگری را انجام می‌دهند و برای ساخت آنها دو نوار کوچک موازی به ابعاد $1\text{mm} \times 4\text{mm}$ بر روی نمونه ایجاد می‌شود و در نوع دیگر، یک طرح دایره‌ای به شعاع 2mm بر روی نمونه ایجاد شده و به این ترتیب لایه انباشته شده و آلومینیوم بستر، سطوح خازن را تشکیل داده و حفره‌ها به همراه لایه سدی عمل حسگری را انجام می‌دهند. ماده مورد استفاده برای لایه نشانی نقره خالص می‌باشد که ضخامت لایه نقره برای نمونه‌های دیواره در حدود 200nm و برای نمونه‌های لایه سدی در حدود 100nm است. از آنجا که احتمال بسته شدن دهانه حفره‌ها در حسگر نوع دوم وجود دارد ضخامت لایه کمتر در نظر گرفته می‌شود تا حدی که فقط سطح لایه

پس از قرار دادن نمونه مورد نظر درون محفظه و وصل نمودن مدار، ولتاژ مورد نظر (V_m) با دامنه و فرکانس مشخص را به وسیله یک دستگاه تقویت کننده قفل شونده (Lock-in amplifier) اعمال کرده، مقدار رطوبت را تا اندازه مطلوب بالا برده و اندازه‌گیری انجام می‌شود. یک مقاومت ۷۰ کیلو اهمی به طور سری با نمونه در مدار قرار داده و قسمت‌های حقیقی (V') و موهومی (V'') ولتاژ خروجی دو سر این مقاومت ثبت می‌شود. سپس با استفاده از روابط مربوط به محاسبه امپدانس یک مدار RC، قسمت‌های حقیقی و موهومی و در نهایت اندازه امپدانس حسگر به دست می‌آید. با توجه به شکل مدار آزمایش، قسمت‌های حقیقی (Z')، موهومی (Z'') و اندازه امپدانس عبارتند از:

$$Z' = 70000 \left(\frac{V_m V'}{V'^2 + V''^2} - 1 \right), \quad (1)$$

$$Z'' = -70000 \left(\frac{V_m V''}{V'^2 + V''^2} \right), \quad (2)$$

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}. \quad (3)$$

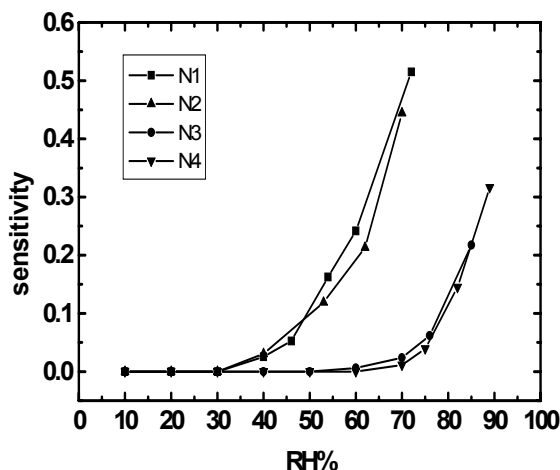
میزان حساسیت هر کدام از نمونه‌ها به رطوبت را می‌توان در ولتاژها و فرکانس‌های مختلف سنجید. تمامی نمونه‌ها در ولتاژهای مختلف ۰/۵، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۱ ولت و همچنین در فرکانس‌های متفاوت ۳، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۴۰ کیلوهرتز در بازه رطوبتی ۹۰RH - ۱۰RH٪ مورد آزمایش و مطالعه قرار گرفته‌اند.

در شکل ۶ منحنی‌های مربوط به طیف امپدانس هر کدام از حسگرها بر حسب درصد رطوبت نسبی در ولتاژ ۰/۵V در فرکانس ۳ kHz نشان داده شده است.

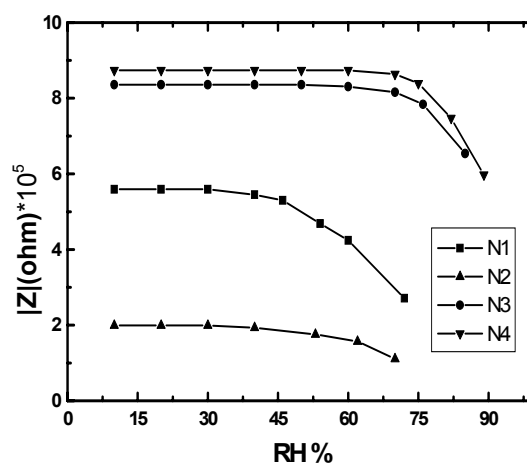
همان‌طور که مشاهده می‌شود امپدانس اولیه این نمونه‌ها در غیاب رطوبت از مرتبه دهم مگا اهم بوده و با یکدیگر متفاوت است، حسگر N_2 دارای کمترین و حسگر N_2 دارای بیشترین امپدانس می‌باشند. پایین‌تر بودن امپدانس نانوحسگرهای لایه سدی در مقایسه با نمونه‌های دیواره، به علت ظرفیت خازنی کوچکتر این نانوحسگرهاست که ناشی از ضخامت چند میکرونی لایه آلومینای آندی است. برای نمونه N_2 در مقایسه با

تولید رطوبت است زیرا باید طوری طراحی شود که بتوان رطوبت را در دمای ثابت اتاق و با درصدهای مختلف تولید کرد. در این قسمت کنترل چگالش بخار بسیار حائز اهمیت است زیرا باید رطوبت را در دمای اتاق به اشباع برسانیم در حالی که چگالش بخار آب در هر دمایی وجود دارد. برای کار کردن با گازهای دیگر این مشکل وجود ندارد به عنوان مثال دمای چگالش آمونیاک $100^\circ C$ - است و هیدروژن در دمای $200^\circ C$ - چگالیده می‌شود. این سامانه شامل منبع گرمایی، بالن، سردکننده بخار و کپسول گاز آرگون به همراه اتصالات آنها می‌باشد. منبع گرمایی یک دستگاه گرم کن و هم زن مغناطیسی است، همزن باعث ایجاد بخار بیشتر در دمای نسبتاً کمتری می‌گردد، زیرا باید تلاش شود که دمای بخار تولید شده در حد دمای اتاق باشد. همچنین برای رساندن دمای بخار آب به دمای اتاق از یک لوله سرد کننده که بر سر راه بخار قرار داشته و آب با دمای ثابت، معادل دمای اتاق در آن جریان دارد، استفاده می‌شود. گاز آرگون ابتدا از درون لوله‌هایی که درون حمام با دمای اتاق قرار دارند عبور کرده و سپس وارد سیستم می‌شود. گاز آرگون همچنین برای تخلیه محفظه محتوی نمونه پس از هر اندازه‌گیری به کار می‌رود. رطوبت به طور پیوسته وارد محفظه محتوی حسگر شده و از آن خارج می‌شود و دمای درون محفظه در حدود دمای اتاق ثابت می‌ماند.

برای اندازه‌گیری میزان حساسیت نمونه‌ها از روش طیف سنجی امپدانس (Impedance Spectroscopy) استفاده می‌شود. طیف سنجی امپدانس یک روش نسبتاً جدید و توانمند برای مشخص کردن بسیاری از مختصه‌های الکتریکی مواد و فصل مشترک آنها با الکترودهای فلزی می‌باشد. اساس امپدانس سنجی، تجزیه و تحلیل امپدانس سیستم، تحت فرکانس اعمالی و سیگنال القاء شده می‌باشد. این آنالیز اطلاعات کمی در مورد رسانندگی، ثابت دی الکتریک، مختصه‌های استاتیکی فصل مشترک یک سیستم و تغییرات دینامیکی آن در نتیجه جذب سطحی یا پدیده انتقال بار را میسر می‌سازد.



شکل ۷. حساسیت حسگرها بر حسب درصد رطوبت نسبی با ولتاژ اعمالی ۵V/۰ و فرکانس ۳kHz.



شکل ۶. طیف امپدانس حسگرها بر حسب درصد رطوبت نسبی با ولتاژ اعمالی ۵V/۰ در فرکانس ۳ kHz.

رسیدن سیگنال پاسخ به ۱۰٪ مقدار سیگنال اولیه، از پارامترهای کلیدی یک حسگر به شمار می‌روند.

در جدول ۲ زمان‌های پاسخ و بازیافت برای این چهار حسگر بیان شده است. این زمان‌ها به صورت میانگین زمان‌های پاسخ و بازیافت برای هر حسگر در شرایط مختلف، محاسبه شده‌اند. چنان که دیده می‌شود زمان پاسخ و بازیافت نمونه‌های N۳ و N۴ از دو نمونه دیگر بهتر است. دلیل این موضوع ناشی از نوع حسگری آنها (حسگر نوع دیواره) در مقایسه با نمونه‌های N۱ و N۲ (حسگر نوع لایه سدی) می‌باشد. در نمونه‌های دیواره با نفوذ اولین مقادیر رطوبت ضریب دی الکتریک و خواص هدایت خازن تغییر نموده و حسگری آغاز می‌شود در حالی که در نمونه‌های لایه سدی برای شروع حسگری لازم است که رطوبت به محل لایه سدی در انتهای حفره‌ها نفوذ نماید. بنابراین زمان پاسخ و بازیافت در حسگرهای نوع دیواره کمتر است. دلیل تفاوت زمان‌های پاسخ و بازیافت برای حسگرهای ساخته شده در جریان‌های آندیزاسیون متفاوت را می‌توان ناشی از حساسیت ساختار آلومینای آندی به جریان دانست [۱۹].

اثر تغییرات فرکانس در یک ولتاژ ثابت بر حسب درصد رطوبت‌های نسبی مختلف، بر مقدار امپدانس حسگر N۱ در شکل ۸ نشان داده شده است.

نمونه دیگر لایه سدی به علت جریان بالاتر آندیزاسیون آن، ضخامت لایه اکسید بیشتر شده و ظرفیت خازنی کاهش می‌یابد، در نتیجه امپدانس آن کوچکتر است.

در شکل ۷ منحنی حساسیت، $|Z_f - Z_i| / Z_i$ ، بر حسب تغییرات رطوبت نسبی در فرکانس ۳ kHz با ولتاژ اعمالی ۵V/۰ برای هر کدام از حسگرها نشان داده شده است.

حساسیت حسگرهای N۱ و N۲ از دامنه‌های رطوبت پایین حدود ۴۰٪ RH آغاز می‌شود و حسگرهای N۳ و N۴ به دامنه‌های رطوبتی بالاتر حدود ۶۰٪ RH حساس بوده و حساسیت خوبی هم دارند ولی در دامنه‌های رطوبتی پایینتر تغییر محسوسی در امپدانس آنها مشاهده نمی‌شود. علت این پدیده تفاوت ساختاری دو نوع حسگر می‌باشد زیرا در حسگرهای نوع لایه سدی مولکول‌های بخار آب به محض عبور از لایه نقره‌ای که بر روی سطح پوشانیده‌ایم، بین صفحات خازن قرار گرفته و بر تمام حسگر اثر می‌گذارد ولی در نمونه‌های دیواره، رطوبت زیادی باید وارد حسگر شود تا تمام فضای بین صفحات مستطیل - شکل خازن را بپوشاند.

زمان‌های پاسخ و بازیافت حسگر که به ترتیب عبارتند از مدت زمان لازم برای رسیدن سیگنال اولیه به ۹۰٪ سیگنال نهایی در یک رطوبت نسبی معین و مدت زمان لازم برای

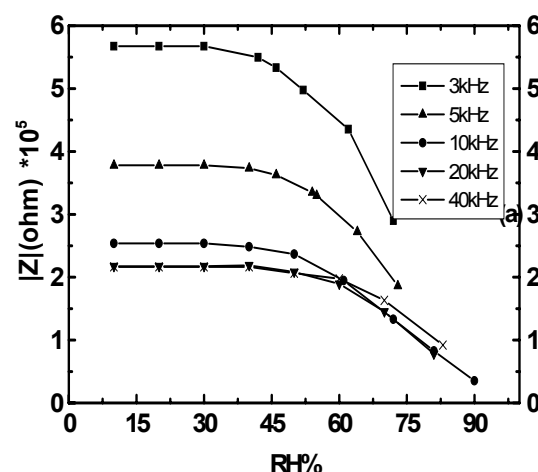
جدول ۲. زمان‌های پاسخ و بازیافت برای حسگرها.

| نمونه | زمان پاسخ (sec) | زمان بازیافت (sec) |
|----------------|-----------------|--------------------|
| N ₁ | ۲۱ | ۱۳ |
| N _۲ | ۱۹ | ۹ |
| N _۳ | ۱۷ | ۹ |
| N _۴ | ۱۳ | ۶ |

نشان داده شده است. طیف امپدانس، در ولتاژ ۷ V و فرکانس ۱۰ kHz بر حسب تغییرات متناوب رطوبت به دست آمده است.

همان‌طور که در شکل دیده می‌شود حسگر رطوبت ساخته شده کاملاً برگشت پذیر بوده و پس از هر بار رطوبت دادن و تخلیه کردن دوباره به مقدار اولیه خود باز می‌گردد. به خوبی دیده می‌شود که مقدار امپدانس با افزایش رطوبت، کاهش یافته و تغییرات آن با مقدار ناچیز رطوبت به خوبی مشهود است و در یک رطوبت ثابت همواره بدون تغییر می‌ماند.

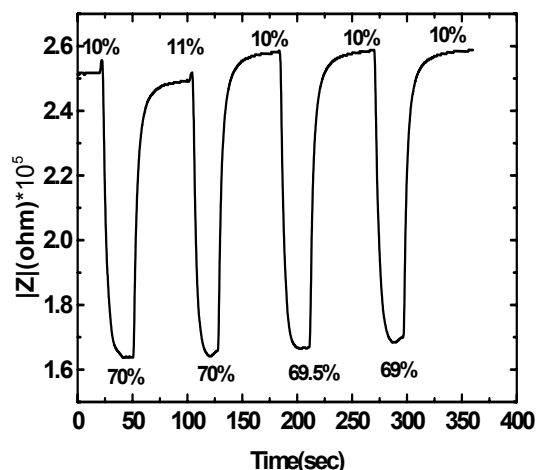
اگر نتایج به دست آمده از حسگرهای رطوبت ساخته شده در این تحقیق را با حسگرهای ساخته شده به روش آندیزاسیون نرم مقایسه کنیم [۱۸] دیده می‌شود که حسگرهای از نوع لایه سدی N_۱ و N_۲ نسبت به حسگرهای ساخته شده در اسید اکسالیک با دهانه حفره ۳۰ تا ۵۰ نانومتر از آستانه حسگری خیلی بالاتری برخوردارند. چون حسگرهای لایه سدی دارای آستانه RH ۳۵٪ می‌باشد ولی حسگرهای ساخته شده در الکترولیت اسید اکسالیک با دهانه ۳۰ و ۵۰ نانومتر به ترتیب دارای آستانه حسگری RH ۶۵٪ و RH ۷۵٪ می‌باشد. از لحاظ زمان پاسخ و بازیافت، حسگرهای از نوع دیواره با زمان پاسخ و بازیافت ۹ تا ۱۳ ثانیه از حسگرهای خیلی سریع به حساب می‌آیند و از حسگرهای دیواره ساخته شده با اسید اکسالیک و با دهانه ۳۰ نانومتر که دارای زمان پاسخ و بازیافت ۲۰ ثانیه می‌باشند، سریع‌ترند. همچنین این حسگرها با حسگرهای با دهانه حفره ۵۰ نانومتر که برای آنها زمان پاسخ و بازیافت ۱۰ ثانیه گزارش شده است کاملاً رقابت دارند [۱۸].



شکل ۸. منحنی تغییرات امپدانس حسگر N₁ با فرکانس بر حسب درصد رطوبت نسبی در ولتاژ ۷/۳ V.

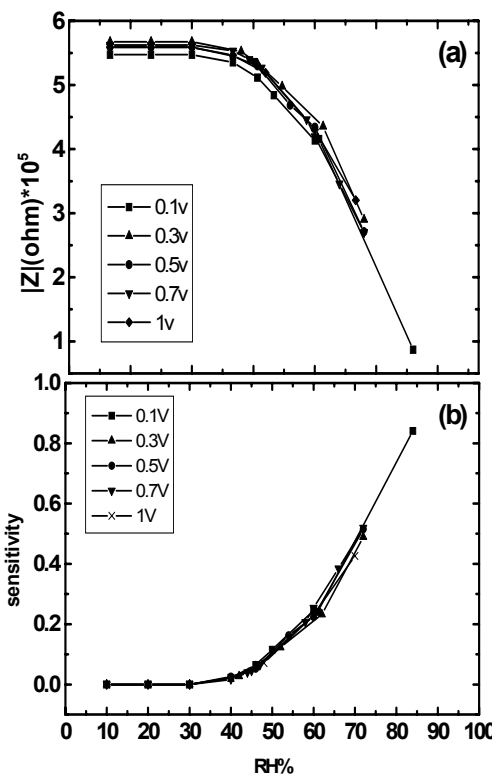
همان‌گونه که در نمودارها دیده می‌شود، حساسیت این حسگر در فرکانس‌های پایتتر نسبت به رطوبت‌های کمتر بیشتر است و دامنه حساسیت به رطوبت با فرکانس نسبت عکس دارد. در شکل ۹ طیف امپدانس و منحنی حساسیت حسگر N₁ در ولتاژهای مختلف در فرکانس ۳ kHz بر حسب تغییرات درصد رطوبت نسبی نشان داده شده است. تغییر دامنه ولتاژ اعمالی تأثیر چندانی بر اندازه امپدانس مدار و در نتیجه میزان حساسیت این حسگر ندارد و طیف‌های امپدانس بر حسب درصد رطوبت نسبی برای تمام ولتاژهای اندازه‌گیری شده دارای تغییرات جزئی است. این تغییرات جزئی نشان دهنده این موضوع است که هدایت آلومینا در بازه ولتاژهای اندازه‌گیری شده ثابت است و از قانون اهم تبعیت نسبتاً کاملی را نشان می‌دهد.

منحنی پاسخ بازیافت مربوط به حسگر N₁ در شکل ۱۰



شکل ۱۰. منحنی پاسخ/باز یافت حسگر Ni_1 در ولتاژ ۷۷/۰ و فرکانس ۱۰ kHz در بازه رطوبتی ۷۰ RH - ۶۹ RH.

حسگرهای لایه سدی در مقایسه با حسگرهای دیواره ساخته شده در شرایط یکسان آندیزاسیون، به دلیل دخالت آنیون‌های اسیدی بیشتر در عمل حسگری، حساسیت بیشتری نسبت به رطوبت داشته ولی به مراتب زمان پاسخ و باز یافت طولانی‌تری دارند. حساسیت حسگرها در فرکانس‌های مختلف متفاوت است و با کم شدن فرکانس، حساسیت افزایش می‌یابد در حالی که تغییرات دامنه ولتاژ سیگنال ورودی تأثیری بر حساسیت ندارد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود حسگر رطوبت ساخته شده کاملاً برگشت پذیر بوده و پس از هر بار رطوبت دادن و تخلیه کردن دوباره به مقدار اولیه خود باز می‌گردد. به خوبی دیده می‌شود که مقدار امپدانس با افزایش رطوبت، کاهش یافته و تغییرات آن با مقدار ناچیز رطوبت به خوبی مشهود است و در یک رطوبت ثابت همواره بدون تغییر می‌ماند.



شکل ۹. منحنی تغییرات (a) امپدانس، (b) حساسیت حسگر Ni_1 با ولتاژ اعمالی و درصد رطوبت نسبی در فرکانس ۳ kHz.

از آنجا که افزایش چگالی جریان آندیزاسیون به نفوذ آنیون‌های اسیدی بیشتر به درون لایه آلومینا منجر می‌شود، حسگرهای ساخته شده در ولتاژهای بالاتر در الکترولیت‌های یکسان، حساسیت بهتری دارند. افزایش غلظت اسید سولفوریک سبب افزایش بیشینه جریان آندیزاسیون و در نتیجه نفوذ بیشتر آنیون‌های اسیدی می‌شود و این در حالی است که قدرت نفوذ یون‌های اسید سولفوریک نسبت به دیگر آنیون‌های اسیدی بسیار بیشتر است، بنابراین می‌توان گفت که افزایش غلظت اسید سولفوریک منجر به افزایش حساسیت حسگر می‌شود.

Actuators B **35** (1996) 85.
 5. F Ansbacher, A C Jason, *Nature* **171** (1953) 177.
 6. S Hasegawa, *30th Electronic Components Conf.*, San Francisco, CA, April *IEEE*, **28** (1980) 386.
 7. G Patermarakis, K Moussoutzanis, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 737.

1. N Yamazoe, Y Shimizu, *Sensors and Actuators* **10** (1986) 379.
 2. E Traversa, *Sensors and Actuators B* **23** (1995) 135.
 3. G Sberveglieri, R Murri, NPinto, *Sensors and Actuators B* **23** (1995) 177.
 4. Y Sakai, Y Sadaoka, M Matsuguchi, *Sensors and*

14. R K Nahar, V K Khanna, *Sensors and Actuators B* **46** (1998) 35.
15. R K Nahar, *Sensors and Actuators B* **63** (2000) 49.
16. H Masuda, K Fukuda, *Science* **268** (1995) 1466.
17. G Sberveglieri, R Anchisini, R Murri, C Ercoli, N Pinto, *Sensors and Actuators B* **32** (1996) 1.
18. C D Elizabeth, K V Oomman, G O Keat, D Gong, M Paulose and C A Grimes, *Sensors* **2** (2002) 91.
19. W Lee, R Ji, U Gosele and K Nielsch, *Nature Mater.* **5** (2006) 741
20. M Almasi Kashi, A Ramazani, M Noormohammadi, M Zarei and P Marashi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** (2007) 7032.
8. J P O'Sullivan and G C Wood, *Proc. R. Soc. A* **317** (1970) 511.
9. S R Morrison, *Electrochemistry ar Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, New York: Plenum **49** (1980) 61.
10. W H Wade and N Hackerman *J. Phys. Chem.* **64** (1960) 1196.
11. V Daniel (1967), *Dielectric Relaxation*, London: Academic **22** (1967) 203.
12. T Moeller and R O'Connor, *Ions in Aqueous System*, New York: McGraw Hill (1972) 1267302.
13. R K Nahar, V K Khanna, W S Khokle, *J. Phys. D Appl. Phys.* **17** (1984) 2087.