بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز

بررسی بهینه زمان آندایزآلومینیوم در الکترولیت اسید هیدروفلوریک و اسید اگزالیک

زهره پرنگ[۱]، علیرضا کشاورز[۲] و احمد ناصری[۳]

[۱]دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شیراز، گروه فیزیک، شیراز، ایران

[۲]دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز

[۳]دانشکده فیزیک، دانشگاه پیام نور تهران، تهران، ایران

چکیده - در این تحقیق با فرآیند آندایز دو مرحله ای، نانوحفره های منظم آلومینیوم با استفاده از اسید هیدروفلوریک ایجاد گردید. برای این کار از ترکیب اسید اگزالیک و اسید هیدروفلوریک به عنوان الکترولیت استفاده گردید. با انجام آزمایش های متفاوت و مطالعه تصویر های بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (*SEM*)، بهینه زمان برای ایجاد آرایه های منظم از نانو حفره ها در ورقه ای از جنس آلومینیوم با موفقیت بدست آمد.

کلید واژه- آلومینا، آندایز، نانوحفره، اسید هیدروفلوریک

Investigation of Optimum Time in Anodizing of Aluminum in Hydrofluoric Acid and Oxalic Acid as an Electrolyte

Zohreh Parang[1], Alireza Keshavarz[2], Ahmad Nasseri[3]

[1]Department of Physics, Shiraz branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran
[2]Department of Physics, Shiraz University of Technology, Shiraz
[3]Department of Physics, Payame Noor University, Iran

Abstract- In this study, ordered nanoporous aluminum was fabricated by a two-step anodizing process by using hydrofluoric acid. For this purpose, combination of oxalic acid and hydrofluoric acid was used as an electrolyte. With different experiments and study which obtained from the scanning electron microscope (SEM), optimum time for fabrication of regular arrays of nanoholes in a sheet of aluminum was achieved successfully.

Keywords: alumina, anodize, nanohole, hydrofluoric acid

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-20]

۱- مقدمه

در چند دهه گذشته به دلیل افزایش خواص الکترونیکی، اپتیکی و مغناطیسی در زمانی که الکترون ها در یک، دو یا سه بعد محدود می شوند، گسترش مواد نانوساختاری با ابعاد کم بسیار مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته اند. آلومینا یک ماده کلیدی برای ساخت مواد نانوساختاری است زیرا می توان ساختارهایی از آن را با اندازه نانو در یک سطح بزرگ تهیه کرد. بنابراین انواع زیادی ازنانوساختارهای فلزی، پلیمرها و نیمه رساناها با استفاده از آلومینا ساخته می شوند و در وسایل متفاوت الکتریکی، مغناطیسی و اپتوالکتریکی کاربرد دارند [۳-۱]. برای اولین بار ماسودا و همکارانش در سال ۱۹۹۵ میلادی ساختار منظمی از نانوحفره های منظم آلومینیوم را تحت شرایط خاص ایجاد کردند[۴]. ساخت آلومینای متخلخل به روش آندایز نسبت به روش های دیگر از جمله سل-ژل از نظر اقتصادی مقرون به صرفه تر و ساده تر است، علاوه براین در این روش بهتر می توان نحوه ی توزیع حفره ها را کنترل کرد. در طی فرآیند ایجاد آلومینای متخلخل، تشکیل اکسید آلومینیوم در فصل مشترک آلومینیوم/اکسید و انحلال اکسید آلومینیوم آندی در فصل مشترک اکسید/الکترولیت بطور همزمان اتفاق می افتد. برای ایجاد آلومینای متخلخل، باید تعادلی میان تشکیل و انحلال اکسید وجود داشته باشد زیرا که این امر در شکل و ضخامت منفذهای ایجاد شده بسیار مؤثر است[۵]. با توجه به تحقیقات انجام شده در این زمینه چنین بدست می آید که نوع الکترولیت مورد استفاده برای انجام آزمایش و غلظت آن، ولتاژ اعمالی، زمان حرارت دهی و زمان آندایز در تعیین طول و ضخامت منفذها و هم چنین نظم و ترتیب آنها بسیار مؤثر است[۶-۵].

از آنجا که فرآیند آندایز آلومینیوم با استفاده از الکترولیت اسید اگزالیک در دمای اتاق فرایندی زمان بر است، در این مقاله سعی شده که با اضافه کردن اسید هیدروفلوریک به اسید اگزالیک راهی برای ایجاد سریع این نانوحفره ها ارائه شود. در این راستا از مخلوط اسید هیدروفلوریک و اسید اگزالیک به عنوان الکترولیت استفاده گردید و بهینه ی شرایط برای ایجاد نانوحفره های آلومینیوم مورد بررسی قرار گرفت.

۲- روش تجربی

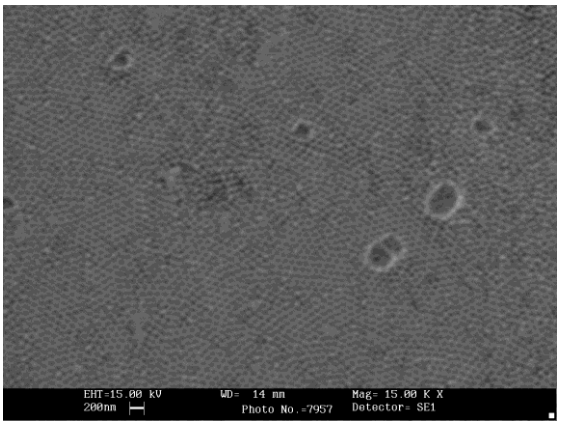
ابتدا یک ورقه آلومینیومی به ضخامت ۰/۳ میلیمتر با درجه خلوص ٪ ۹۹/۹۹۹ در اندازه ۱۰۰×۵ میلیمتر تهیه گردید. از آنجا که لازمه تهیه فیلم متخلخل یکنواخت، تمیز و هموار بودن سطح است، لازم است تا ابتدا سطح ورقه ی آلومینیومی در مقیاس میکروسکوپی صاف و هموار گردد. بنابراین ورقه مذکور با آب دو بار تقطیر و استون تمیز گردید و جهت حذف آلودگی ها، ورقه آلومینیومی توسط کوره در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت حرارت داده شد. چون با روش های مکانیکی، سطح فقط در مقیاس ماکروسکوپی هموار می گردد، لازم است با استفاده از فرآیندهای سونش شیمیایی نسبت به یکنواخت کردن سطح در مقیاس میکروسکوپی اقدام گردد. برای زدودن لایه اکسید از سطح آلومینیوم، نمونه به مدت ۳ دقیقه در محلول یک مولار $NaOH$ قرار گرفت. سپس برای صیقل شدن سطح و کاهش ناهمواری آن، به مدت ۳ دقیقه در مخلوط $HClO_4$ و C_2H_5OH به نسبت حجمی ٪۲۵ به ٪۷۵ تحت اعمال جریان مستقیم ۸۰ میلی آمپر قرار گرفت. در مرحله اول فرآیند آندایز، از محلول اگزالیک اسید ۰/۳ مولار و اسید هیدروفلوریک Wt ٪ ۰/۱۵ به عنوان الکترولیت استفاده گردید. از آنجا که هم زدن نیز تأثیر زیادی بر روی نظم و ترتیب ساختار منفذها دارد، در حین آزمایش محلول به شدت با استفاده از همزن مغناطیسی بهم زده شد. در این حالت ولتاژ مستقیم ۴۰ ولت اعمال گردید. برای بررسی زمان بهینه، این مرحله از آزمایش در زمانهای ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵ و ۹۰ دقیقه انجام گرفت. پس از اولین مرحله آندایز، فیلم اکسید آلومینیوم برای حکاکی شیمیایی در مخلوط ۰/۵ مولار اسید فسفریک و ۰/۲ مولار اسید کرومیک قرار گرفت. مرحله دوم آندایز به ترتیب در زمانهای ۱/۵، ۳، ۴/۵، ۶، ۷/۵ و ۹ دقیقه تحت شرایط یکسان با مرحله اول انجام گرفت. سپس نمونه ها با استفاده از میکروسکوپ SEM مورد مطالعه قرارگرفتند.

۳- نتایج و بررسی ها

تصویر SEM نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی

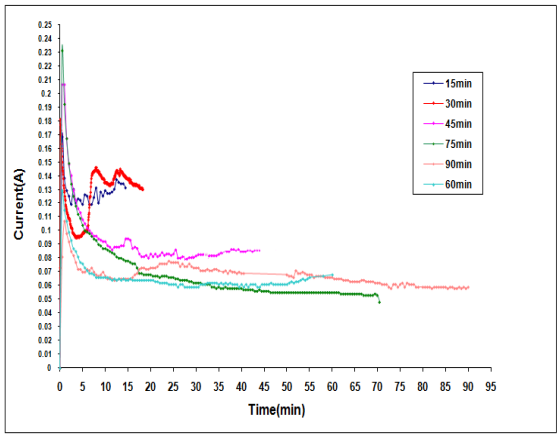
[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-20]

روبشی (SEM, Leo-440I) تهیه گردید. همانگونه که در شکل ۱ مشاهده می شود، نانوحفره های آلومینیوم در زمان ۴۵ دقیقه ایجاد شده اند و از نظم خوبی برخوردارند. در صورتیکه زمانهای کمتر از ۴۵ دقیقه برای ایجاد نانو حفره ها کافی نمی باشد.



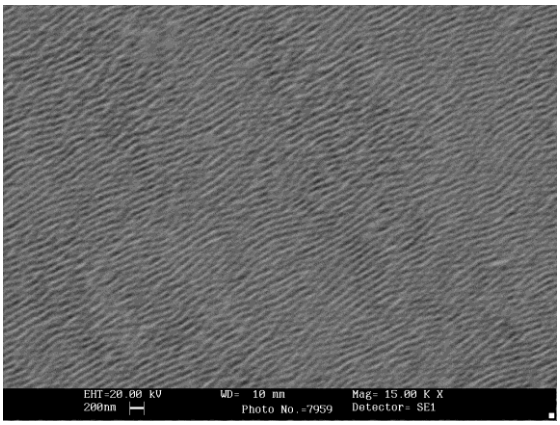
شکل۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوحفره های آلومینیوم در زمان آندایز ۴۵ دقیقه.

از آنجا که در آندایز، جریان یک عامل مهم در فرآیند خود نظم یافته بشمار می رود بنابراین تغییرات جریان که بوسیله ی پتانسیل اعمالی آندایز بوجود می آید بسیار مهم می باشد. بنابراین، رفتار جریان و زمان در این الکترولیت طی زمانهای مختلف آندایز بررسی گردید. در فرآیند آندایز، هنگامی که سرعت حل شدن لایه ی اکسیدی در زیر حفره ها برابر با سرعت تشکیل لایه ی اکسیدی در مرز اکسید- فلز می باشد، رشد پایداری در آلومینا اتفاق می افتد. در واقع در حین رشد لایه‌ی اکسید در حالت پایا، چگالی جریان آندایز، تحت پتانسیل ثابت (و یا پتانسیل آندایز تحت چگالی جریان ثابت)، تقریبا بدون تغییر باقی می‌ماند. با مطالعه نمودار حریان-زمان که در شکل ۲ نشان داده شده است، می توان نتیجه گرفت که طی مدت زمان ۴۵ دقیقه نیز تقریبا حالت پایدار و ثبات جریان اتفاق می افتد. بنابراین، می توان گفت که این زمان می تواند برای ساخت نانوحفره ها مناسب باشد. در صورتی که در زمانهای کمتر از ۴۵ دقیقه این اتفاق نمی افتد. این مسئله نشان می دهد که زمانهای کمتر از ۴۵ دقیقه برای ساخت نانوحفره ها کافی نمی باشد.



شکل۲: نمودار جریان- زمان طی آندایز در زمانهای ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵ و ۹۰ دقیقه.

همچنین با بررسی تصویر SEM نمونه هایی که طی زمانهای بیشتر از ۴۵ دقیقه تهیه شدند، مشاهده می شود که نانوحفره ها در حال از بین رفتن می باشند (به عنوان مثال درشکل ۳، تصویر SEM نمونه ای که در طی زمان آندایز ۶۰ دقیقه آماده شده، آورده شده است). بنابراین، می توان نتیجه گرفت که مدت زمان ۶۰ دقیقه و بیشتر برای ایجاد نانو حفره های آلومینیوم با استفاده از الکترولیت مورد مطالعه مناسب نیست.



شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوحفره های آلومینیوم در زمان آندایز ۶۰ دقیقه.

۴- نتیجه‌گیری

با استفاده از الکترولیت مخلوط اسید اگزالیک و اسید هیدروفلوریک نانوحفره های منظم آلومینیوم در یک زمان نسبتا کوتاه تهیه گردید. با انجام آزمایشهای گوناگون

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-20]

مشاهده گردید که بهینه زمان آندایز با این الکترولیک ۴۵ دقیقه می باشد. بنابراین با استفاده از این الکترولیت در یک زمان کوتاه می توان نانوحفره های منظم آلومینیوم را ایجاد کرد.

مراجع

[1] Schwartz G.C., Platter J., *An Anodic Process for Forming. Planar Interconnection Metallization for Multilevel LS,* **J. Electrochem. Soc.**. 122 (1975) 1508.

[2] Schwartz G.C., Platter J., *Anodic processing for multilevel LSI*, **J. Electrochem. Soc.**. 122 (1976) 34.

[3] Mozalev A., Surganov A., Magaino S., *Anodic process for forming nanostructured metal-oxide coatings for large-value precise microfilm resistor fabrication*, **Electrochim. Acta** 44 (1999) 3891.

[4] Masuda H., Fukuda K***., Ordered metal nanohole arrays made*** *by a two-step replication of honeycomb structures of anodic* ***alumina,*** **Science** 268 (1995) 1466.

[5] Sagawara S., Arai K., Satio S.; *Properties of porous anodic aluminum oxide films as membranes*; **J. Electrochem**. 17 (1990).

[6] lmasi Kashi M., Ramazani A.; *The effect of temperature and concentration on the self-organized pore formation in anodic alumina*; **J.Phys**. 38 (2005) 2396-2399.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-20]