

# ساخت تخلخل‌های نانومتری در آلومینیوم ناخالص و بررسی اثر ولتاژ و زمان آندیزاسیون بر روی آن

موسوی، مقداد<sup>۱</sup>؛ رضایی رکن آبادی، محمود<sup>۱</sup>؛ بهدانی، محمد<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> آزمایشگاه تحقیقاتی لایه نازک انگستروم، گروه فیزیک، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

## چکیده

در این مقاله فیلم اکسید آلومینیومی متخلخل بر روی ورق آلومینیوم با خلوص ۹۵٪ ایجاد شد و تاثیر ولتاژ و زمان آندیزاسیونی روی آن بررسی گردید. مشخصه‌یابی نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی رومشی SEM و آنالیز عنصری EDX انجام گردید. افزایش ولتاژ و زمان آندیزاسیونی باعث افزایش اندازه حفره‌ها، فاصله بین حفره‌ای و کاهش چگالی حفره‌ها گردیده‌است. حفره‌هایی با اندازه‌های بین ۸۰ تا ۱۷۰ نانومتر در نمونه‌های مختلف مشاهده شد. اندازه حفره‌ها نسبت به موارد مشابه آلومینیوم با خلوص بالا ( بالاتر از ۹۹/۹۵٪) کوچکتر بوده‌است.

## Fabrication of nano porous anodic Alumina and investigation on effect of voltage and anodization time

Moosavi, Meghdad<sup>1</sup>; Rezaei Roknabadi, Mahmoud<sup>1</sup>; Behdani, Mohamad<sup>1</sup>

Angstrom Thin Film Research Laboratory, Department of physics, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad

## Abstract

In this work, porous anodic alumina film on impure aluminum sheet (95%) was fabricated and effect of voltage and anodization time has been investigated. Increasing in voltage and anodization time lead to increasing on pore size and interpore distance and decreasing on density of them. Images showed 80 to 170 nm pore size for different samples. The observed Pore size are smaller than it has been worked with high pure aluminum.

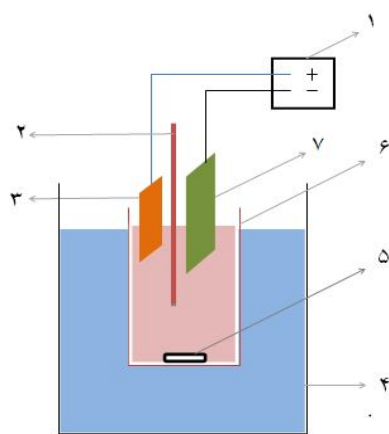
PACS No 688182

## مقدمه

گران بوده و به راحتی در دسترس نمی‌باشند و از سوی دیگر در بیشتر کاربردهای صنعتی از آلومینیوم آلیاژی با خلوص پایین استفاده می‌شود، نیاز به ایجاد نانو حفره‌هایی با قطرهای دلخواه بر روی آلومینیوم با خلوص پایین ضروری است. در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی برای دستیابی به حفراتی با قطرهای مختلف صورت گرفته است که توانسته‌اند با انجام فرآیند آندیزاسیون ورق آلومینیوم با خلوص بالا (بالا تر از ۹۹/۹۵٪) حفره‌هایی با قطرهایی در حدود ۲۵۰-۱۰۰ nm ایجاد کنند [۹-۷]. عوامل متعددی بر قطر حفره‌ها و فاصله بین حفره‌ای، نظیر ولتاژ آندیزاسیون، نوع الکترولیت، غلظت الکترولیت، دمای الکترولیت، زمان آندیزاسیون و همچنین زمان پهن‌سازی قطر حفره‌ها موثر است [۱۰]. مشاهده شده‌است که اندازه

از زمان کشف تخلخل‌های نانومتری اکسید آلومینیوم، ایجاد چنین حفره‌ها (تخلخل‌ها) بی‌مورد توجه محققان فراوانی قرار گرفته است. به دلیل خاصیت منحصر بفرد این حفره‌ها و جنس سخت و عایق بودن آن‌ها و همچنین دمای ذوب بالا، تخلخل‌های نانومتری اکسید آلومینیومی در صنایع مختلفی نظیر دارویی، بیولوژیکی، الکتریکی، اپتیکی، میکرومکانیکی، فوتونیک، نانوکامپوزیت، جداسازی بیولوژیکی، حافظه‌های مغناطیسی با چگالی بالا، ساخت نانو موادی مثل نانوسیم‌ها، نانودات‌ها، نانوتیوپ‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۶-۱].

از آنجایی که از یک سو تهیه ورق‌های آلومینیوم با خلوص بالا



شکل ۱. چیدمان استفاده شده برای انجام آندیزاسیون. ۱- منبع تغذیه. ۲- دماسنج. ۳- آند (ورق آلومینیم). ۴- کاتد (ورق استیل). ۵- مغنت همزن. ۶- سلول الکترولیت. ۷- حمام آب.

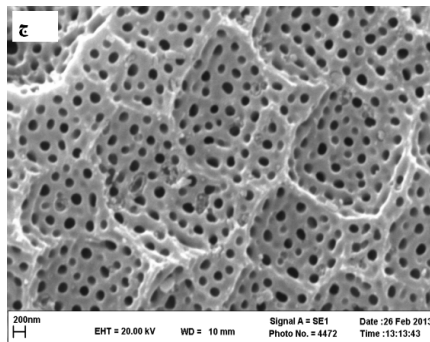
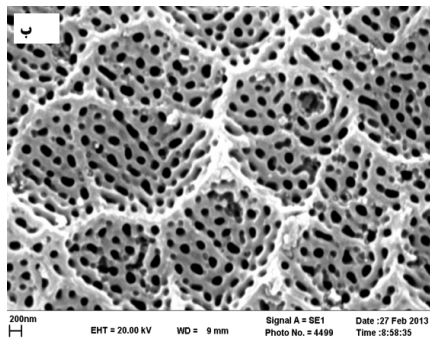
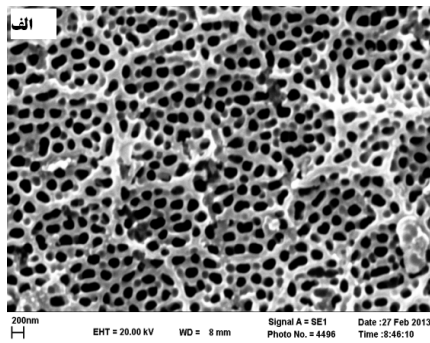
در مرحله اول آندیزاسیون سه نمونه با ولتاژ  $194\text{ V}$  و دو نمونه با ولتاژ  $120\text{ V}$  و  $160\text{ V}$  در فسفریک اسید  $1\text{ wt}\%$  با دمای بین  $1$  تا  $3^\circ\text{C}$  به مدت  $1$  ساعت تحت آندیزاسیون قرار گرفتند. از ورق آلومینیم به عنوان آند و یک ورق استیل به عنوان کاتد با فاصله  $1 \pm 33\text{ mm}$  از یکدیگر استفاده شد. پس از اتمام مرحله اول آندیزاسیون به منظور بالا بردن نظم توزیع حفره‌ای، لایه اکسید متخلخل ایجاد شده از طریق غوطه ور ساختن نمونه‌ها در مخلوطی از کرومیک اسید  $2\text{ wt}\%$  و فسفریک اسید  $6\text{ wt}\%$  با دمای  $50^\circ\text{C}$  به مدت  $40$  دقیقه حذف گردید. پس از حذف لایه اکسید متخلخل، مرحله دوم آندیزاسیون را به مدت  $1$  و  $5$  ساعت برای دو نمونه از نمونه‌های  $194\text{ V}$  و  $2$  ساعت برای بقیه نمونه‌ها با همان شرایط ذکر شده در آندیزاسیون مرحله اول انجام گردید. در پایان به منظور پهن‌تر کردن حفره‌ها، نمونه‌ها در محلول فسفریک اسید  $5\text{ wt}\%$  با دمای  $50^\circ\text{C}$ ، به مدت  $50$  دقیقه غوطه ور گردیدند (فرآیند پهنش حفره‌ای).

در تمامی مراحل که نمونه‌ها درون محلول قرار دارند، به‌منظور همگن سازی غلظت و گرما در کل محلول و همچنین انتقال راحت تر گرمای ایجاد شده، به دلیل عبور جریان از سطح نمونه‌ها باید از یک هم‌زن استفاده شود. درمراحل که آندیزاسیون صورت می‌گیرد برای جلوگیری از افزایش دمای موضعی بر روی نمونه‌ها،

قطر حفره‌ها و همچنین نظم توزیعی آنها در ورق‌های با خلوص پایین در مقایسه با ورق‌های با خلوص بالا با شرایط کاملاً یکسان بترتیب کوچکتر و کمتر است که به نظر می‌رسد ناشی از تأثیرات عناصر ناخالصی موجود در نمونه باشد [۹]. برای ایجاد نانو حفره‌های اکسید آلومینیمی معمولاً از آندیزاسیون ورق آلومینیم با خلوص بالا در یک الکترولیت اسیدی با ولتاژ و دمای کنترل شده استفاده می‌شود. از اسیدهای مختلفی می‌توان به عنوان الکترولیت استفاده کرد که پرکاربردترین آنها عبارتند از: سولفوریک اسید برای ایجاد حفراتی با اندازه‌های  $30\text{--}100\text{ nm}$  [۱]، اگزالیک اسید برای اندازه‌های  $100\text{--}300\text{ nm}$  [۱] و فسفریک اسید برای اندازه‌هایی در حدود  $250\text{--}1000\text{ nm}$ . گران قیمت بودن ورق آلومینیم با خلوص بالا و همچنین استفاده از آلیاژهای آلومینیمی با خلوص پایین در صنعت، ما را بر آن داشت تا تخلخل‌های نانومتری فیلم اکسید آلومینیمی را بر روی ورق آلومینیم با خلوص پایین (در حدود  $95\%$ ) ایجاد کرده و تاثیر عواملی چون ولتاژ و زمان آندیزاسیون بر اندازه حفره‌ها را مورد بررسی قرار دهیم. فرآیند آندیزاسیون برای ایجاد حفره‌های هر چه منظم‌تر طی دو مرحله انجام می‌شود، به طوری که مرحله اول آندیزاسیون با شرایط مشخص انجام می‌گیرد و سپس لایه اکسید متخلخل ایجاد شده به منظور دستیابی به نظم آرایشی بهتر به وسیله محلول‌های خاصی برچیده می‌شود و متعاقباً مرحله دوم آندیزاسیون با همان شرایط مرحله اول منتها با مدت زمان دلخواه انجام می‌گیرد.

### روش آزمایشی:

طرح‌واره‌ای از چیدمان استفاده شده در شکل ۱ ارائه شده است. تخلخل‌های اکسید آلومینیمی بوسیله آندیزاسیون ورق آلومینیم (با خلوصی در حدود  $95\%$  و ضخامت  $0.78\text{ mm}$ ) در محلول فسفریک اسید  $1\text{ wt}\%$  ایجاد گردید. ابتدا ورق آلومینیمی را تا دمای  $55^\circ\text{C}$  به مدت  $2/5$  ساعت حرارت داده و اجازه داده شد تا به آرامی به دمای اتاق برسد. سپس با انجام پولیش کاری مکانیکی و متعاقب آن فرآیند الکتروپولیش در مخلوطی از اتانول ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) و پرکلریک اسید ( $\text{HClO}_4$ ) با نسبت حجمی  $1:4$  و دمای تقریبی  $8^\circ\text{C}$  به مدت  $5\text{--}3/5$  دقیقه (به منظور دستیابی به براق‌ترین حالت)، نمونه‌ها برای انجام آندیزاسیون آماده شدند.



شکل ۲: تصاویر SEM با بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ برابر، نمونه‌های شماره الف)

۱، ب) ۲ و ج) ۳

با توجه به تصاویر می‌توان چنین نتیجه گرفت که افزایش ولتاژ باعث افزایش اندازه حفره‌ها و همچنین فاصله بین حفره‌ای شده است. در نمونه ۱ به دلیل کوچک بودن فاصله بین حفره‌ای، دیواره‌ی بیشتر حفره‌ها در مرحله پهن‌سازی از بین رفته و در هم ادغام شده‌اند. به علاوه، قابل مشاهده است که تاثیر ولتاژ بر فاصله بین حفره‌ای بیشتر از تاثیر آن بر اندازه حفره‌ها بوده است. همچنین با افزایش ولتاژ، چگالی حفره‌ای کاهش یافته است. اندازه حفره‌ها در حدود ۸۰-۱۳۰ nm مشاهده شده است.

شکل ۳ نشان‌دهنده تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های آندیزه شده با زمان‌های متفاوت آندیزاسیونی می‌باشد. تصاویر نشان می‌دهد

محلول باید با شدت بیشتری (بالتر از ۴۰۰rpm) هم‌زده شود. مشخصه‌یابی و تعیین مورفولوژی سطحی نمونه‌ها توسط آنالیزهای EDX و SEM (LEO 1450VP, 2.5 nm RESO) با پوشش - دهی طلا و پالادیم صورت گرفته است. جزئیات ساخت نمونه‌ها در جدول ۱ آورده شده است.

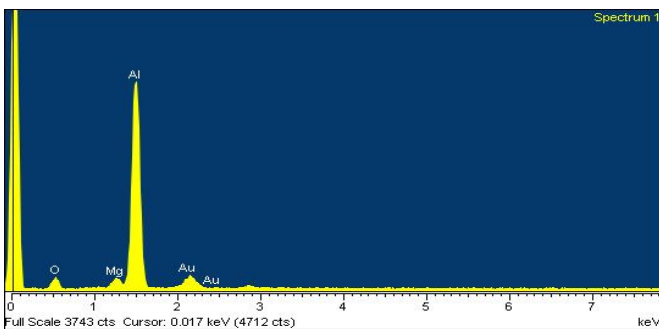
## نتیجه گیری

شکل ۲ نشان‌دهنده تصاویر SEM نمونه‌هایی است که با ولتاژهای متفاوت آندیزه شده‌اند. اندازه حفرات و فاصله بین حفره‌ای با افزایش پتانسیل افزایش یافته است. با این تفاوت که اندازه حفره‌های ایجاد شده در آلومینیم با خلوص پایین آندیز شده در مقایسه با آلومینیم خلوص بالای آندیز شده با شرایط آندیزاسیونی مشابه کوچک تر هستند [۹]. دلیل این امر می‌تواند به علت ضرایب انبساطی متفاوت عناصر ناخالصی باشند. وجود عناصر ناخالصی اضافی در آلومینیم سبب کاهش نظم نانو ساختاری حفره‌ها شده است.

جدول ۱: جزئیات ساخت نمونه‌ها.

شماره نمونه‌ها	ولتاژ (V)	غلظت الکترولیت (wt%)	زمان آندیزاسیون اولیه (h)	زمان آندیزاسیون ثانویه (h)	زمان پهن سازی (min)
۱	۱۲۰	۱	۱	۲	۵۰
۲	۱۶۰	۱	۱	۲	۵۰
۳	۱۹۴	۱	۱	۲	۵۰
۴	۱۹۴	۱	۱	۱	۵۰
۵	۱۹۴	۱	۱	۵	۵۰

متخلخل را بترتیب آلومینیم، اکسیژن و منیزیم دارا می‌باشند (منیزیم عنصر ناخالصی است). این نتایج در تطابق خوبی با نتایج مربوط به آنالیز تعیین خلوص کوانتومتری ماده اولیه (ورق آلومینیوم) می‌باشد. لازم به ذکر است که عنصر طلا مشاهده شده در شکل ۴ و پالادیم (پیک صفر) مربوط به پوشش‌دهی نمونه‌ها به منظور آماده‌سازی برای عکس برداری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) می‌باشد.



Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Spectrum	O	Mg	Al	Total
Spectrum 1	23.37	3.18	73.45	100.00
Max.	23.37	3.18	73.45	
Min.	23.37	3.18	73.45	

شکل ۴: آنالیز EDX نمونه ۳ و درصد عناصر آن

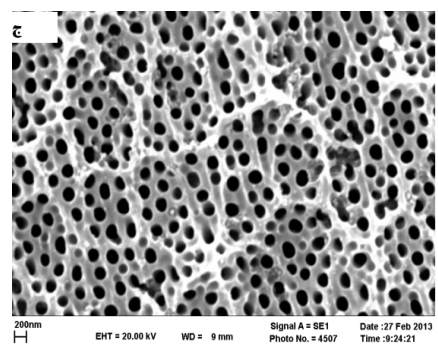
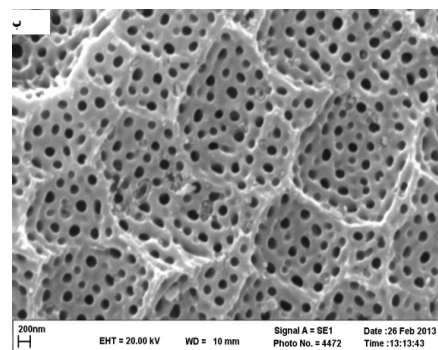
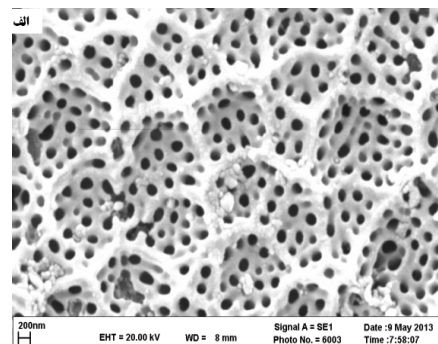
### تشکر و قدردانی

بر خود لازم می‌دارم از همکاری‌ها و راهنمایی‌های آقای مجتبی محمدی در آزمایشگاه لایه‌نازک دانشگاه فردوسی مشهد تشکر نمایم.

### مراجع

- [۱] C.R. Martin, *Science* **266**, (1994) 1962.  
 [۲] H. Dai, J.H. Hafner, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Nature* **384** (1996) 147.  
 [۳] H. Masuda, K. Yasui, K. Nishio, *Adv. Mater.* **12**, (2000) 1031.  
 [۴] S.B. Lee, D.T. Mitchell, L.N. Trofin, T.K. Nevanen, H. Soderlund, C.R. Martin, *Science* **296**, (2002) 2198.  
 [۵] X.Y. Zhang, G.H. Wen, Y.F. Chan, R.K. Zheng, X.X. Zhang, N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **83**, (2003) 3341.  
 [۶] C.L. Xu, H. Li, T. Xue, H.L. Li, *Scripta Mater.* **54**, (2006) 1605.  
 [۷] Jessensky *et al* 1998; Li *et al* 2000; Belwalkar *et al* 2008.  
 [۸] Masuda and Fukuda 1995; Masuda *et al* 1997; Hwang *et al* 2002; Belwalkar *et al* 2008.  
 [۹] Daniel Lo and R. Arief Budiman *Journal of The Electrochemical Society*, **154**, (2007) 60-66.  
 [۱۰] Jessensky *et al* 1998; Li *et al* 2000; Belwalkar *et al* 2008.

دهند که افزایش زمان آندیزاسیون، تنها منجر به افزایش اندازه حفره‌ها (احتمالاً به دلیل انحلال شیمیایی دیواره حفره‌ها توسط اسید موجود در الکترولیت) و کاهش ناهمواری‌های سطحی، بدلیل انحلال ناهمواری‌های اکسیدی‌ای که در تماس بیشتری با الکترولیت بوده‌اند، شده‌است. این در صورتی‌است که روی فاصله بین حفره‌های تأثیر چندان مشهودی نداشته‌است. اندازه حفره‌ها در حدود ۱۷۰-۱۰۰ nm مشاهده شده‌است. منظم‌ترین نانوساختار اکسید آلومینیمی در نمونه شماره ۵ مشاهده گردید.



شکل ۳: تصاویر SEM با بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ برابر، نمونه‌های شماره الف) ۴، ب) ۳ و ج) ۵

آنالیز EDX انجام شده بر روی نمونه‌های آندیز شده در شکل ۴ آورده شده‌است. بیشترین سهم در ساختار اکسید آلومینیم