

معرفی فرآیند آندایز و روش‌های مختلف آن :

با توجه به پیشرفت چشمگیر بشر در فناوری نانو، روش‌های متنوعی برای تولید نانوساختارها ابداع شده است؛ یکی از روش‌های تولید قالب، به کمک فرآیند آندایز می‌باشد. آندایز یک فرآیند الکتروشیمیایی است که بر روی برخی از فلزات قابل اجراست. این فرآیند، بسته به ماهیت الکتروولت مورد استفاده، منجر به تشکیل دو نوع لایه‌ی اکسیدی سدی و متخلخل روی سطح فلزات می‌شود. در حالت کلی، آندایز به دو روش انجام می‌شود: آندایز با پیش‌الگوی راهنما و آندایز خود نظم یافته. هدف ما از این مقاله، معرفی فرآیند آندایز و روش‌های مختلف انجام آن می‌باشد. در مقاله‌ی جلسه دوم به طور مفصل در مورد مراحل انجام آندایز خود نظم یافته، که یکی از پرکاربردترین روش‌های آندایز است، صحبت می‌شود.

۱- مقدمه :

فناوری نانو به همراه مهندسی سطح، در راستای تولید نانو ساختارهای متنوع و مواد جدید، اخیراً مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. خصوصاً، تولید ارزان ساختارهای متناوب با تناوب کمتر از ۱۰۰ نانومتر، بخش وسیعی از پژوهش‌ها را به خود اختصاص داده است.

برای تولید نانوساختارها روش‌های مختلفی، مانند لیتوگرافی، آسیاب مکانیکی، پلیمریزاسیون و ... وجود دارد. یکی از رایج‌ترین تکنیک‌ها جهت تولید نانوساختارها، روش لیتوگرافی (Lithography) می‌باشد. علیرغم هزینه‌های بسیار بالای این روش، به دلیل دقت بسیار بالا و تنوع در تولید انواع نانوساختارها و هم‌چنین تنوع در انتخاب زیر لایه، در تولیدات انبوه از آن استفاده می‌شود. اما به توجه به هزینه‌های بالای استفاده از روش لیتوگرافی، محققان در صدد یافتن روشی با همین دقت اما ارزان تر برآمدند. در این راستا، تکنیک الکتروشیمیایی یکی از گزینه‌هایی است که هم ارزان تر بوده و هم از دقت بالایی برخوردار می‌باشد. در سال‌های اخیر، محققان الکتروشیمی به سمت علم مواد الکترونیکی مانند نیمه‌هادی‌ها [۲ و ۱]، اکسیدهای فلزی [۳]، نیترات‌های فلزی [۴] و ... گردیدند. برای آماده‌سازی مواد به روش‌های الکتروشیمیایی، دو رویکرد اصلی کاتدی (Cathodic approach) و آندی (Anodic approach) وجود دارد؛ در رویکرد کاتدی، ماده‌ی مورد نظر به عنوان کاتد قرار می‌گیرد، مانند فرآیند حفاظت کاتدی که برای جلوگیری از خوردگی در سازه‌های فلزی استفاده می‌شود. در رویکرد آندی، نمونه‌ی مورد نظر نقش آند را بازی می‌کند. با استفاده از هرکدام از این دو روش، امکان تولید مواد نانوساختار وجود دارد. یکی از روش‌های الکتروشیمیایی آندی، فرآیند آندایز (Anodization process) می‌باشد.

آندایز برای اولین بار، در سال ۱۹۲۳، در مقیاس صنعتی و برای جلوگیری از خوردگی هواپیماهای دریایی، با استفاده از اسید کرومیک، مورد استفاده قرار گرفت. این فرآیند به سرعت گسترش یافت و برای اولین بار در سال ۱۹۲۷، توسط گوور (Gower) و اوبرین (O'Brien)، در الکتروولت اسید سولفوریک انجام شد

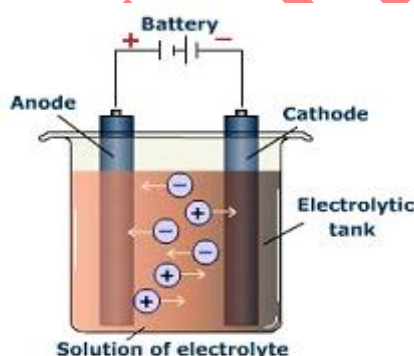
[۵]. آندایز با اسید اکسالیک برای اولین بار در ژاپن و پس از آن، به صورت گسترده، در آلمان، خصوصاً در کاربردهای معماری، مورد استفاده قرار گرفت.

۲- فرآیند آندایز:

آندایز یک فرآیند الکتروشیمیایی (Electrochemical process) است که برای افزایش ضخامت لایه‌ی اکسیدی که به صورت طبیعی روی سطح فلزات تشکیل می‌شود، مورد استفاده قرار می‌گیرد. این فرآیند بر روی فلزاتی مانند تیتانیوم، روی، تنگستن و خصوصاً آلومینیوم انجام می‌گیرد. اما برای آهن و استیل کربن مفید نیست؛ زیرا این فلزات در حین آندایز، ورقه ورقه می‌شوند.

آندایز کردن باعث تغییر بافت میکروسکوپی سطح و ساختار کریستالی فلز در نزدیکی سطح می‌شود. لایه‌های آندی عموماً سخت‌تر و چسبنده‌تر از انواع رنگ‌ها و روکش‌های فلزی می‌باشند و هم چنین مقاومت بیشتری در برابر خوردگی و ساییدگی دارند.

فرآیند آندایز در یک سلول الکتروشیمیایی انجام می‌شود، در شکل ۱، تصویر شماتیک یک سلول الکتروشیمیایی نمایش داده شده است. همانطور که می‌دانید، سلول الکتروشیمیایی متشکل از سه بخش اصلی کاتد، آند و محلول الکترولیت می‌باشد.



شکل ۱- تصویری شماتیک از یک سلول الکتروشیمیایی

در آندایز، فلز مورد نظر، با درصد خلوص بسیار بالا، به عنوان آند و فلز دیگری، از جمله آلومینیوم، تیتانیوم، پلاتین، پلادیم، نیکل، تنگستن و...، در جایگاه کاتد می‌نشیند و ماهیت الکترولیت نیز، بسته به نوع لایه‌ی اکسیدی و خصوصیات آن (مانند قطر حفره‌ها، فاصله‌ی بین حفره‌ها و...)، تغییر می‌کند.

لایه‌ی اکسید فلز آندایز شده، به وسیله‌ی عبور جریان مستقیم از محلول الکترولیت، رشد می‌کند. قطعه‌ی فلز مورد آزمایش، به عنوان آند عمل می‌کند. جریان، هیدروژن را در کاتد (الکتروود منفی) و اکسیژن را در سطح آند (الکتروود مثبت) آزاد نموده و منجر به رشد لایه‌ی اکسیدی می‌گردد (شکل ۱). (جریان متناوب و جریان پالسی را نیز می‌توان به کار برد، اما به ندرت از آن‌ها استفاده می‌شود. با توجه به جنس فلز و الکترولیت مورد استفاده و هم چنین هندسه‌ی ساختار، آندایز در ولتاژهای متفاوتی در محدوده‌ی ۱۵ تا

۱۹۵ ولت انجام می‌گیرد [۱۴-۶]

۲-۱- انواع لایه‌های اکسیدی :

در حالت کلی، فرآیند آندایز منجر به تولید دو نوع لایه‌ی اکسیدی می‌شود؛ لایه‌ی اکسید سدی و لایه‌ی اکسید متخلخل. در واقع نوع و ماهیت الکترولیت مورد استفاده در این فرآیند، تعیین کننده‌ی نوع رشد لایه‌ی اکسید، روی سطح فلز است.

۲-۱-۱- لایه‌ی اکسید سدی :

اگر آندایز در الکترولیت خنثی (یعنی $\text{pH}=5-7$ انجام شود، یک لایه‌ی اکسید آندی از نوع سدی، که نامتخلخل و نارسا و به شدت چسبنده است، روی سطح فلز تشکیل می‌گردد. شکل ۲ تصویر شماتیکی از این نوع لایه‌ی اکسیدی را نشان می‌دهد. این لایه‌ی اکسیدی از نظر شیمیایی بی اثر بوده و بسیار نازک و به صورت دی الکتریک فشرده می‌باشد. الکترولیت‌هایی که در تشکیل این نوع لایه‌ی اکسیدی استفاده می‌شوند عبارتند از: اسید بوریک، آمونیوم بورات، آمونیوم تارتريت، محلول فسفات آبی، پرکلریک اسید و برخی الکترولیت‌های آلی مانند اسید سیتریک، اسید مالیک، اسید ساسینک و اسید گلیکولیک [۱۵-۱۸].

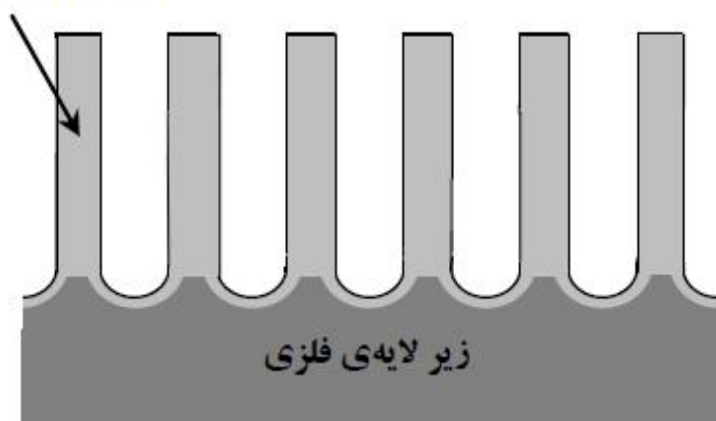


شکل ۲- نمای شماتیک لایه‌ی اکسید سدی

۲-۱-۲- لایه‌ی اکسید متخلخل :

زمانی که فرآیند آندایز در حضور اسیدهای قوی انجام شود، لایه‌ی اکسید حاصل متخلخل خواهد بود. برای آندایز آلومینیوم اسید سولفوریک، اسید اکسالیک و اسید فسفریک بیشترین کاربرد را دارند [۹، ۱۹ و ۲۰]، [۷]؛ و الکترولیت‌هایی که برای آندایز تیتانیوم گزارش شده‌اند عبارتند از: آمونیوم فلوراید، اتیلن گلیکول، اسید سولفوریک، اسید هیدروفلوئوریک، اسید نیتریک و آمونیوم سولفات [۱۱، ۱۲، ۱۴ و ۲۱] و الکترولیت‌هایی که در آندایز تنگستن مورد استفاده قرار می‌گیرند، سدیم فلوراید، سدیم هیدروکسید، اسید اکسالیک و اسید فسفریک می‌باشند [۲۳ و ۲۲، ۱۴، ۱۳].

لایه ی اکسید متخلخل



شکل ۳- نمای شماتیک لایه ی اکسید متخلخل

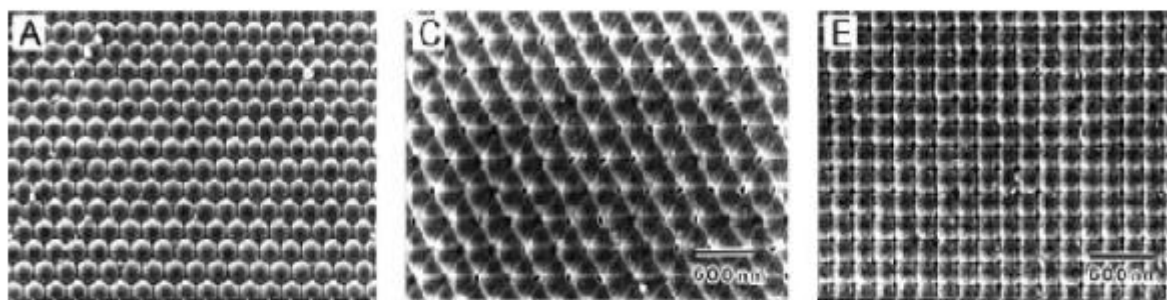
۲-۲- روش های تولید لایه ی اکسید متخلخل :

اکسید فلزی آندی متخلخل را می توان به دو روش آندایز به وسیله ی پیش الگوی راهنما (Pre patterned) (Self-organized anodization process) تولید کرد.

۲-۲-۱- آندایز به وسیله ی پیش الگوی راهنما (شابلون) :

در این روش، الگو روی سطح صیقلی شده ی فلز مورد آزمایش تشکیل می گردد و نانو حفره های حاصل از آن نظم ایده آلی دارند. تشکیل الگو روی سطح فلز به روش های مختلفی انجام می گیرد. یکی از این روش ها، دندانان گذاری مستقیم سطح فلز به کمک نوک تیز پروب میکروسکوپ روبشی (Scanning probe microscope) می باشد که در آن، هر نمونه باید به صورت جداگانه دندانان گذاری شود [۱۶ و ۱۸] با توجه به اینکه زمان زیادی صرف این کار می شود، روش ذکر شده تنها در کاربردهای آزمایشگاهی مورد استفاده قرار می گیرد. شیوه ی دیگر الگو گذاری، لیتوگرافی است. در این روش، سطح فلز به وسیله ی مهر یا شابلون حکاکی می شود.

این مهر تشکیل شده از آرایه ی چیده شده ی برآمدهای (Convex) که می تواند چندین بار برای منقوش کردن سطح فلز استفاده شود. پس از منقوش کردن، آرایه ی تو رفته ی سطح فلز، ناشی از برآمدگی های شابلون می باشد. عمق این تو رفتگی ها، در حدود ۲۰ نانومتر است [۲۴].

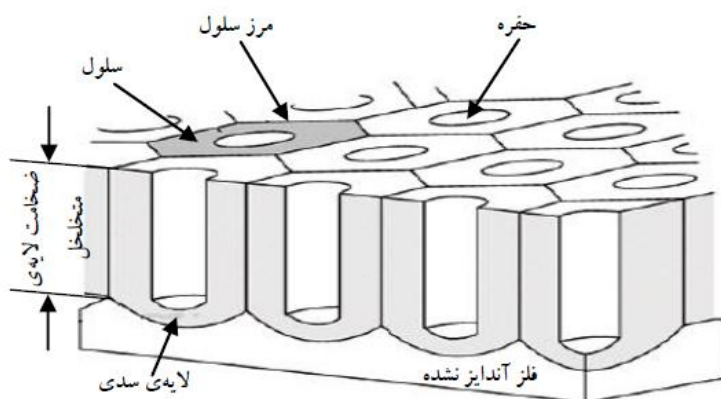


شکل ۴- تصاویر SEM از سلول های تولید شده در آلومینا به روش آندایز به وسیله ی پیش الگوی راهنما [۲۵]

شکل‌ها و چیدمان‌های مختلف برجسته‌ی روی شابلون، منجر به تشکیل آرایه‌های مختلف نانوحفره‌ها، از جمله آرایه‌ی مثلثی، مربعی و شش گوشه‌ی می‌گردد [۲۵-۲۸]. در شکل ۴ تصاویری از نانوحفره‌های ساخته شده به این روش، مشاهده می‌شود. استفاده از این روش به دلیل هزینه‌ی بسیار بالا مقرون به صرفه نیست و به جای آن از آندایز خود نظم یافته، که از نظم بسیار خوبی برخوردار می‌باشد، استفاده می‌شود.

۲-۲-۲ آندایز خود نظم یافته (Self-organized anodization):

در آندایز خود نظم یافته، بدون استفاده از شابلون، حفره‌ها به صورت خود انگیخته (Self-assembled) و با اعمال ولتاژ به سلول الکتروشیمیایی، شکل می‌گیرند و به همین دلیل به این نام شناخته می‌شود. ساختاری که در این روش شکل می‌گیرد، به صورت آرایه‌ای از نانوحفره‌های استوانه‌ای شکل است که هرکدام در مرکز یک سلول شش گوشه قرار دارد. پارامترهای هندسی مهم در این ساختار، قطر حفره‌ها، فاصله‌ی بین حفره‌ها و عمق حفره‌ها می‌باشد، در مورد جزئیات ساختاری حفره‌ها در مقاله‌ی «نانوحفره‌های آلومینا» توضیح داده خواهد شد. شکل ۵، تصویر شماتیکی از ساختار نانوحفره‌های تشکیل شده در اکسید آلومینیوم را نمایش می‌دهد.



شکل ۵- نانوحفره‌های تولید شده در آلومینا، به روش آندایز خود نظم یافته

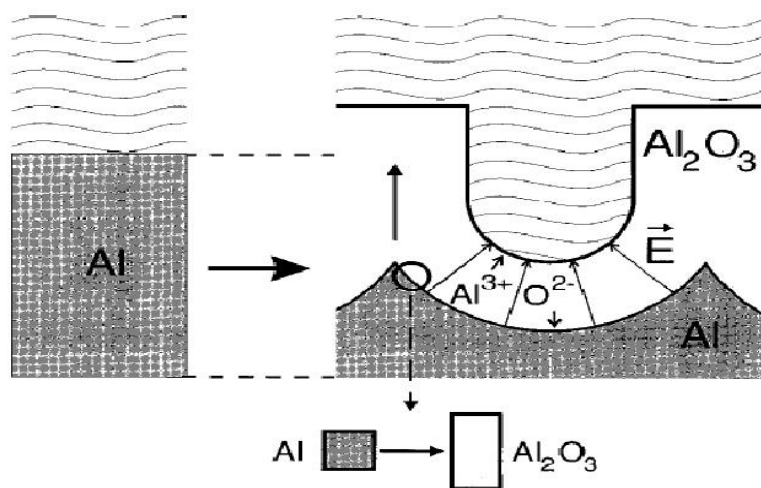
در توضیح خود نظم یافته بودن این فرآیند، یک حالت پایا برای رشد حفره‌ها در نظر گرفته می‌شود. در آندایز خود نظم یافته، حفره‌ها به صورت عمود بر سطح زیر لایه‌ی فلزی رشد می‌کنند. این امر در حالت تعادل بین دو فرآیند رقابتی زیر رخ می‌دهد:

۱. حل شدن لایه‌ی اکسید در سطح مشترک لایه‌ی اکسید و الکتrolیت، که ناشی از حضور میدان الکتریکی می‌باشد.

۲. رشد لایه‌ی اکسید در سطح مشترک فلز و لایه‌ی اکسید.

رخداد دوم به دلیل مهاجرت یون‌های حامل اکسیژن O^{2-} و OH^- از محلول الکتrolیت به درون لایه‌ی اکسید، در ته حفره‌ها اتفاق می‌افتد. از طرف دیگر، یون‌های فلزی، که در لایه‌ی اکسید در حال پیشروی هستند، در سطح مشترک لایه‌ی اکسید و الکتrolیت، به درون محلول الکتrolیت رانده می‌شوند (شکل ۶).

در واقع مهاجرت یون‌های فلزی به دورن محلول الکترولیت، شرط لازم برای رشد لایه‌ی اکسید متخلخل می‌باشد؛ زیرا زمانی که این یون‌ها به سطح مشترک لایه‌ی اکسید و الکترولیت می‌رسند، موجب رشد لایه‌ی سدی می‌شوند و به این ترتیب در شکل‌گیری لایه‌ی اکسید ایفای نقش می‌نمایند [۲۹]. جزئیات بیشتر در مورد نحوه‌ی شکل‌گیری حفره طی فرآیند آندایز خود نظم یافته، در مقاله‌ی «نانوحفره‌های آلومینا» آورده شده است.



شکل ۶- نحوه‌ی مهاجرت یون‌ها و شکل‌گیری نانوحفره‌ها طی فرآیند آندایز آلومینیوم [۳۳].

۴- بحث و نتیجه‌گیری :

یکی از روش‌های ساخت نانوساختارها تکنیک الکتروشیمیایی است. این تکنیک، از لحاظ هزینه مقرون به صرفه بوده همچنین نسبت به سایر روش‌های تولید نانوساختارها، نسبتاً ساده تر می‌باشد و از دقت خوبی نیز برخوردار است. آندایز آلومینیم یک فرآیند الکتروشیمیایی آندی است که جهت افزایش ضخامت لایه‌ی اکسیدی که به طور طبیعی روی سطح فلز تشکیل می‌شود، مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش‌های مختلفی برای انجام این فرآیند وجود دارد که در اینجا به روش‌های لیتوگرافی، آندایز با الگوی راهنما و آندایز خود نظم یافته اشاره شد. آندایز خود نظم یافته به دلیل آسانی و کم هزینه‌تر بودن نسبت به سایر روش‌ها و هم چنین دقت بسیار خوب، اخیراً برای تولید نانوحفره‌های اکسید فلزی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در مقاله‌ی «فرآیند آندایز ۲» مراحل انجام فرآیند آندایز خود نظم یافته را شرح خواهیم داد.

شرح مراحل فرآیند آندایزینگ :

همانطور که در مقاله‌ی قبل توضیح داده شد، آندایز آلومینیم یک فرآیند الکتروشیمیایی است که جهت افزایش ضخامت لایه‌ی اکسیدی که به طور طبیعی روی سطح فلز تشکیل می‌شود، مورد استفاده قرار می‌گیرد. این فرآیند اگر در محیط اسیدی، یا به عبارت دیگر، در الکترولیت اسیدی انجام شود، منجر به تشکیل لایه‌ی اکسیدی متخلخل روی سطح فلز می‌گردد. اکسید فلزی آندی متخلخل را می‌توان به دو روش آندایز به وسیله‌ی پیش الگوی راهنما و آندایز خود نظم یافته تولید کرد. با توجه به وقت گیر و پرهزینه

بودن روش اول، دانشمندان به روش دوم روی آوردند که آسان تر و ارزان تر می باشد و در عین حال از نظم خوبی برخوردار است. در مقاله‌ی قبل این روش‌ها معرفی شدند؛ در این مقاله به توضیح مراحل انجام آندایز خود نظم یافته می پردازیم.

۱- مقدمه :

همانطور که قبلاً گفته شد فرآیند آندایز بر روی فلزات مختلفی از جمله آلومینیوم، تیتانیوم، پالادیم، تنگستن و ... انجام پذیر است، اما در این مقاله تنها به توضیح چگونگی انجام آن روی فلز آلومینیوم می پردازیم.

آندایز خود نظم یافته، یک فرآیند چند مرحله‌ای شامل عملیات پیش از آندایز (Pre treatment) ، آندایز و عملیات پس از آندایز (Post treatment) می باشد، که در ادامه شرح داده می شود.

۱- عملیات قبل از آندایز :

خلوص فلز مورد استفاده و هم چنین پیش عملیات آندایز، تأثیر بسزایی روی نظم حفره‌های تشکیل شده به روش آندایز خود نظم یافته دارند. پیش عملیات آندایز جهت از بین رفتن نواقص سطح، عبارتند از آنیل کردن (Annealing) ، چربی زدایی (Degreasing) و پالیش (Polishing).

۱-۱- آنیل کردن :

در این مرحله، فشار روی سطح نمونه را کم کرده و آن را به مدت ۴ الی ۵ ساعت در دمایی حدود ۴۰۰ درجه سانتیگراد حرارت می دهیم. این کار باعث افزایش اندازه‌ی متوسط دانه‌ها (Grain) می شود، که معمولاً بیشتر از ۱۰۰ میکرومتر است [۱] و هم چنین موجب از بین رفتن فشارهای مکانیکی (Mechanical stress) می گردد. مطلوب ترین زیر لایه جهت تولید آرایه‌ی نانو حفره‌های خود نظم یافته، فویل آلومینیوم با درصد خلوص بالا (۹۹,۹۹٪) می باشد.

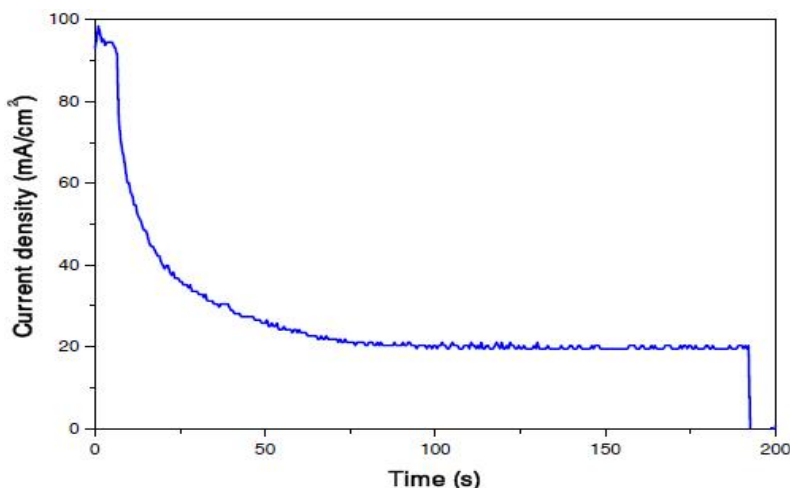
۱-۲- چربی زدایی :

یکی دیگر از عملیات قبل از آندایز، چربی زدایی است. در این گام، نمونه در حلال‌های مختلفی مانند استون و اتانول با استفاده از امواج فراصوتی شست و شو داده می شود. بدین ترتیب تمام چربی‌ها از روی سطح نمونه برداشته می شود.

۱-۳- پالیش :

مهم ترین گام در عملیات قبل از آندایز، پالیش کردن می باشد که می تواند به صورت مکانیکی، شیمیایی و الکتروشیمیایی انجام شود. به عنوان مثال برای آلومینیوم، عموماً از الکتروپالیش استفاده می شود [۴-۲]، در حالی که برای تیتانیوم و تنگستن معمولاً این عمل به صورت مکانیکی انجام می گیرد [۶ و ۵]. شکل ۱ پالیش الکتروشیمیایی سطح آلومینیوم را نشان می دهد که با گذشت زمان، جریان به صورت نمایی کاهش پیدا می کند؛ دلیل این امر این است که برآمدگی‌های میکروسکوپی با عبور جریان بیشتری از نمونه

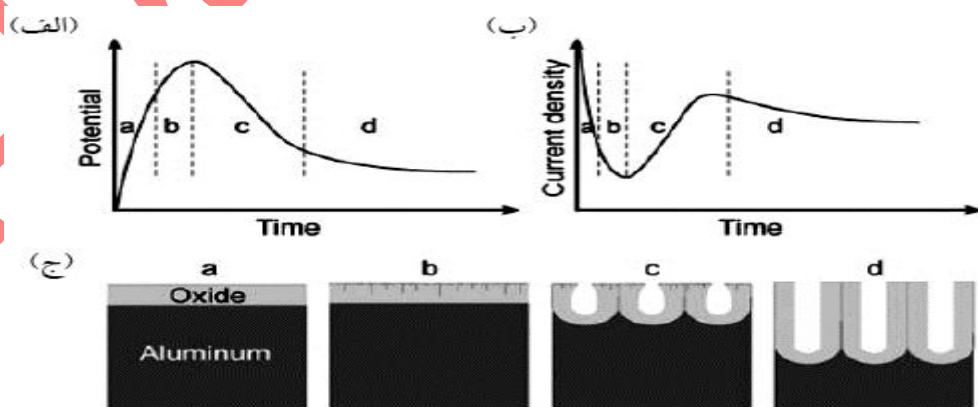
است که با کنده شدن این برآمدگی‌ها جریان‌های اضافه حذف خواهند شد و چگالی جریان نهایی در حالت بهینه خود در محدوده‌ی ۱۵-۳۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع قرار می‌گیرد. این فرآیند در محلولی از اتانول (C_2H_5OH) و پرکلریک ($HClO_4$) انجام می‌گیرد [۲-۴]. دمای آزمایش، پارامتر مهمی است که در صیقلی شدن سطح تاثیر دارد که این دما معمولاً بین ۵ تا ۱۵ درجه‌ی سانتیگراد انتخاب می‌شود.



شکل ۱- نمودار چگالی جریان-زمان پالیش الکتروشیمیایی فلز آلومینیوم

۲- فرآیند آندایز خود نظم یافته :

در حالت کلی، فرآیند آندایز به دو صورت آندایز تحت جریان ثابت و آندایز تحت ولتاژ ثابت انجام می‌گیرد. لایه‌ی اکسیدی متخلخل آلومینا متشکل از سلول‌های شش گوشه، تحت آندایز جریان ثابت یا ولتاژ ثابت، تشکیل می‌شود. شکل ۲الف، نمودار چگالی جریان-زمان را برای فرآیند آندایز پتانسیل ثابت و شکل ۲ب، نمودار پتانسیل-زمان را برای فرآیند آندایز جریان ثابت نشان می‌دهد. هرچند این نمودار مربوط به فرآیند آندایز آلومینیوم است، اما در حالت کلی برای آندایز فلزات دیگر، که قبلاً نام برده شد، نیز همین رفتار مشاهده می‌شود.



شکل ۲- مراحل شماتیک رشد لایه‌ی اکسید متخلخل (الف) تحت آندایز با جریان ثابت (ب) تحت آندایز با ولتاژ ثابت (ج)

گام‌های تشکیل اکسید آندی حفره‌ای [۷]

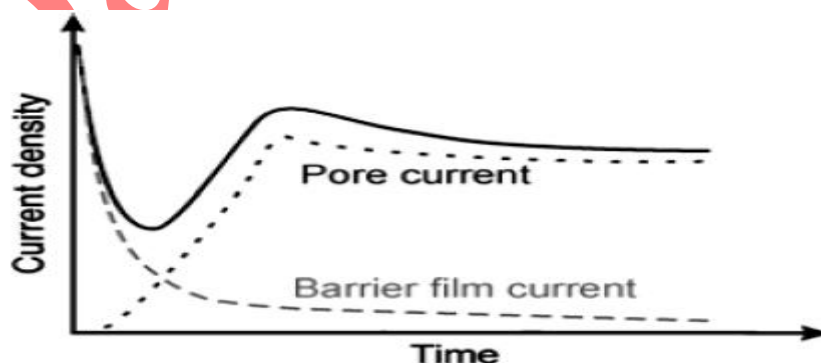
۲-۱- آندایز تحت چگالی جریان ثابت :

زمانی که جریان ثابت برای رشد لایه‌ی اکسید متخلخل اعمال می‌شود، در ابتدا، پتانسیل به صورت خطی افزایش پیدا می‌کند تا زمانی که به یک مقدار بیشینه‌ی موضعی می‌رسد و پس از آن به تدریج کاهش می‌یابد و به حالت پایا می‌رسد (شکل ۲الف). در طول اولین دوره‌ی زمانی (یعنی گام a در شکل ۲ج) افزایش خطی پتانسیل مربوط به رشد خطی لایه‌ی اکسیدی با مقاومت بالا (لایه‌ی سدی) روی فلز می‌باشد. در گام b، با ادامه‌ی آندایز، سوراخهایی (مقدمه‌ی حفره‌ها (روی لایه سدی شروع به شکل‌گیری می‌کنند. سپس در گام c، لایه‌ی سدی، شکسته شده و ساختار حفره‌ای شروع به رشد می‌کند. نهایتاً رشد حالت پایای حفره‌ها در لایه‌ی اکسید، در گام d، ادامه می‌یابد و پتانسیل آندایز در حین تشکیل حفره‌ها در حالت پایا، تقریباً ثابت باقی می‌ماند.

۲-۲- آندایز تحت پتانسیل ثابت :

در ابتدای فرآیند آندایز در پتانسیل ثابت، چگالی جریان با گذشت زمان به سرعت کاهش پیدا می‌کند و سریعاً به مقدار کمینه‌ی خود می‌رسد. پس از آن، افزایش چگالی جریان به طور خطی صورت می‌گیرد تا جایی که به یک مقدار بیشینه‌ی موضعی برسد؛ سپس چگالی جریان به آرامی کاهش می‌یابد و نهایتاً به حالت پایای خود می‌رسد. در این حالت نیز تغییرات درون لایه‌ی اکسیدی مانند حالت قبل می‌باشد با این تفاوت که این بار رفتار چگالی جریان باعث این تغییرات می‌گردد.

نرخ کاهش اولیه‌ی چگالی جریان، نقطه‌ای که در آن مینیمم چگالی جریان رخ می‌دهد و هم چنین چگالی جریان حالت پایا، مستقیماً به شرایط آندایز از جمله پتانسیل آندایز، دما و غلظت اسیدی، وابسته می‌باشد. مینیمم چگالی جریان نیز با افزایش توانایی میدان الکتریکی، افزایش پتانسیل آندایز، افزایش دما و افزایش غلظت اسیدهای بکار رفته، کاهش می‌یابد. ضمن آنکه این مقدار مینیمم در پتانسیل‌های بالاتر و pH پایین‌تر الکترولیت، زودتر اتفاق می‌افتد [۷].



شکل ۳- نمودار رویهم افتادن فرآیندهای رخ داده در طول رشد اکسید متخلخل، تحت رژیم آندایز پتانسیل ثابت [۸].
با توجه به گزارش آور (Hoar) و یاهاوم [۸] (Yahalom)، رابطه‌ی چگالی جریان با زمان، که در فرآیند آندایز پتانسیل ثابت مشاهده می‌شود، برآیند دو فرآیند جفت شده می‌باشد و ترکیب این دو فرآیند، نمودار

شکل ۲ با نتیجه می‌دهد. با توجه به شکل ۳، اولین فرایند مربوط به تشکیل لایه‌ی سدی است که منجر به کاهش نمایی جریان و دومین فرآیند مربوط به تشکیل حفره‌هاست، که افزایش جریان را به دنبال دارد [۹]. روش آندایز با پتانسیل ثابت، بسته به شرایط کلی آزمایش مانند ولتاژ اعمالی، الکترولیت مورد استفاده و مقدار چگالی جریان به دو نوع آندایز نرم (Mild anodization) و آندایز سخت (Hard anodization) تقسیم بندی می‌شود.

۱-۲-۲- آندایز نرم:

در سال ۱۹۹۵، ماسودا (Masuda) و فوکادا (Fukuda) طی یک فرآیند آندایز طولانی (در حدود ۱۶ ساعت)، تحت پتانسیل ثابت و در اسید اکسالیک به عنوان الکترولیت، به آرایه‌ی خود نظم یافته‌ای از نانوحفره‌های آلومینا دست یافتند. آن‌ها گزارش کردند که عمق این حفره‌ها، که با دقت بسیار خوبی به صورت کندوی عسل تشکیل می‌شوند، با افزایش زمان آندایز، افزایش می‌یابد [۱۰]. به این روش آندایز، که روش آهسته‌ای است و چگالی جریان در آن بسیار کم (کمتر از ۱۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع) می‌باشد، آندایز نرم (Mild Anodization) گفته می‌شود. [۲] آنها برای رسیدن به نظم بسیار بالا، بعد از انجام آزمایش در مرحله اول، نمونه‌ی شامل نانوحفره‌های آلومینای را در اسید مناسب حل کرده و آزمایش مرحله اول را دوباره روی نمونه تکرار نمودند. هرچند در این فرآیند، حفره‌های تولید شده از نظم بسیار خوبی برخوردار هستند؛ اما به دلیل سرعت کم رشد لایه‌ی اکسیدی و همچنین شرایط خاصی که در آن حالت‌ها، آرایه‌ی منظمی از نانو حفره‌ها قابل دستیابی است، این فرآیند جهت استفاده در تولیدات صنعتی، زیاد مطلوب نیست [۳]. به همین دلیل، محققان علاقه مند به پیدا کردن روش سریع‌تر و بهینه‌تری به نام آندایز سخت (Hard Anodization) شدند.

در روش معمول آندایز، یعنی آندایز نرم، آرایه‌های منظم نانوحفره‌های اکسید آلومینیوم فقط در سه رژیم زیر شکل می‌گیرند:

- I. الکترولیت اسید سولفوریک در ولتاژ ۲۵ ولت و با فاصله‌ی بین حفره‌ای در حدود ۶۳ نانومتر
 - II. الکترولیت اسید اکسالیک در ولتاژ ۴۰ ولت و با فاصله‌ی بین حفره‌ای در حدود ۱۰۰ نانومتر
 - III. الکترولیت اسید فسفریک در ولتاژ ۱۹۵ ولت و با فاصله‌ی بین حفره‌ای در حدود ۵۰۰ نانومتر [۲].
- زمانی که فرآیند آندایز در خارج از رژیم‌های فوق انجام شود، نظم فضایی حفره‌ها به شدت کاهش پیدا می‌کند.

۲-۲-۲- آندایز سخت:

اخیراً، آندایز سخت برای تشکیل اکسید متخلخل خود سازمان یافته مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این فرآیند، محدوده‌ی پتانسیل آندایز و مقادیر آن، برخلاف آندایز نرم، بسیار گسترده است. لی و همکارانش نشان دادند که رژیم‌های خود نظم یافته‌ی جدیدی تحت فرآیند آندایز سخت قابل دسترسی است [۲]. آن‌ها

با ایجاد یک لایه نازک از اکسید آلومینیوم روی نمونه‌ی اولیه‌ی آلومینیوم، به‌عنوان لایه‌ی محافظ و با کنترل واکنش‌های گرمایی در طول آندایز سخت توانستند از سوختن نمونه جلوگیری کنند. آن‌ها موفق شدند با استفاده از اسید اکسالیک و در ولتاژ بیشتر از ۱۰۰ ولت، آرایه‌ای منظم از نانو حفره‌های آلومینای آندایز شده تولید کرده و یک رژیم خود نظم یافته‌ی جدید با فاصله‌ی بین حفره‌ای در حدود ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر معرفی نمایند [۱۱].

مطالعات انجام گرفته در آندایز سخت نشان داده است که چگالی جریان (یا به عبارت دیگر، توان میدان الکتریکی در طول لایه‌ی سدی) در یک پتانسیل آندایز مشخص، یکی از پارامترهای اصلی برای کنترل نظم نانوحفره‌های تولید شده در لایه‌ی اکسید آلومینیوم می‌باشد [۷]. مشخصه‌ی آندایز سخت، چگالی جریان بسیار بالا است، که معمولاً ۱۰ تا ۱۰۰ برابر چگالی جریان در روش نرم می‌باشد [۱۱]. همچنین نرخ رشد لایه‌ی اکسید در آندایز سخت ۲۵ تا ۳۵ برابر سریع‌تر از نرخ رشد لایه اکسید در آندایز نرم است [۱۲ و ۴]. بررسی‌های میکروسکوپی نشان می‌دهد که نرخ تغییر قطر حفره‌ها در آندایز سخت تقریباً ۵۵ درصد کوچک‌تر از مقدار آن در آندایز نرم می‌باشد. به بیان دیگر، برای یک پتانسیل مشخص، نانوحفره‌های آلومینای تولید شده در آندایز سخت، قطر کوچک‌تری نسبت به نانوحفره‌های تولید شده تحت آندایز نرم دارند. درصد تخلخل با نسبت سطح اشغال شده توسط حفره‌ها به کل سطح، تعریف می‌شود [۷]:

$$\alpha = \frac{S_{pores}}{S_{total}} \quad (1)$$

برای یک لایه‌ی اکسید آلومینیوم آندایز شده‌ی منظم که تحت آندایز سخت تولید شده است، این مقدار حدود یک سوم مقداری است که برای نانوحفره‌های آلومینای تولید شده در آندایز نرم محاسبه می‌شود [۱۳]. فاصله‌ی بین حفره‌ها در لایه‌ی آلومینای متخلخل، به صورت خطی با پتانسیل آندایز در ارتباط است [۷]:

$$D_{int.} = \xi U \quad (2)$$

در این رابطه، $D_{int.}$ معرف فاصله‌ی بین حفره‌ها و U معرف پتانسیل آندایز می‌باشد. مقدار ثابت تناسب این رابطه برای آندایز نرم و سخت، متفاوت است.

$$\begin{aligned} \xi_{MA} &= 2.5 (nmv^{-1}) \\ \xi_{HA} &= 1.5 - 2 (nmv^{-1}) \end{aligned} \quad (3)$$

MA ثابت تناسب رابطه‌ی بین فاصله‌ی بین حفره‌ها و پتانسیل آندایز، مربوط به آندایز نرم [۱۴ و ۲] و HA ثابت تناسب مربوط به آندایز سخت می‌باشد [۱۵ و ۳]. به این ترتیب، مشاهده می‌شود که آهنگ تغییر فاصله‌ی بین حفره‌ها در اثر تغییرات ولتاژ، در آندایز نرم سریع‌تر است [۲].

۳- عملیات پس از آندایز :

همانطور که قبلاً اشاره شد، نانوحفره‌های اکسید آلومینیوم آندایز شده، به عنوان قالب برای تولید دیگر نانوساختارها استفاده می‌شوند. بنابراین لایه‌ی اکسید ساخته شده با توجه به مقاصد بعدی، باید در معرض عملیاتی از جمله جدا کردن بستر فلزی، جدا کردن لایه‌ی سدی و ... قرار بگیرد.

۳-۱- جدا کردن بستر فلزی :

اکسید آلومینیوم را می‌توان به روش شیمیایی از زیر لایه‌ی آلومینیوم باقیمانده، که آندایز نشده است، جدا کرد. به این منظور، نمونه‌ی آندایز شده، برای مدت زمان معینی، در محلول کلرید مس ($CuCl_2$) قرار داده می‌شود تا زیر لایه‌ی آلومینیوم غیر اکسیدی حل شود [۱۶]

۳-۲- جدا کردن لایه‌ی سدی :

این عمل به روش شیمیایی انجام می‌گیرد. پس از جدا کردن اکسید آلومینیوم از بستر آلومینیومی آندایز نشده، لایه‌ی اکسید متخلخل را، برای مدت زمان مشخصی، در اسید فسفریک (H_3PO_4) غوطه‌ور می‌نماییم [۱۷]؛ و به این ترتیب لایه‌ی سدی برداشته می‌شود یا به عبارت دیگر، ته حفره‌ها باز می‌شود. زمان لازم برای باز شدن حفره‌ها، به طور مستقیم، به ضخامت لایه‌ی سدی بستگی دارد و این مقدار نیز وابسته به شرایط آندایز می‌باشد.

اگر زمان انحلال لایه‌ی سدی را افزایش دهیم، گشاد شدن حفره‌ها نیز به طور همزمان اتفاق می‌افتد. میزان گشاد شدن قطر حفره‌ها با تغییر مدت زمانی که نمونه در اسید فسفریک قرار می‌گیرد، قابل کنترل است.

۴- بحث و نتیجه‌گیری :

آندایز خود نظم یافته یک فرآیند چند مرحله‌ای است که شامل عملیات قبل از آندایز، آندایز و عملیات بعد از آندایز می‌باشد. مهم‌ترین گام در آماده سازی نمونه، قبل از انجام آندایز، پالیش کردن سطح فلز مورد نظر می‌باشد. در حالت کلی آندایز خود نظم یافته به دو روش آندایز تحت چگالی جریان ثابت و آندایز تحت ولتاژ ثابت انجام می‌گیرد. روش آندایز در پتانسیل ثابت، با توجه به شرایط کلی آزمایش، به دو صورت آندایز نرم و آندایز سخت انجام می‌شود. پس از انجام آندایز، با توجه به مصارف بعدی نانوحفره‌های آلومینا، عملیاتی مانند جداسازی بستر فلزی، جداسازی لایه‌ی سدی و ... روی نمونه اعمال می‌شود.