

دانشگاه صنعتی شاهرود  
دانشکده فیزیک - کرایش حالت جامد

## رشد و مشخصه‌یابی لایه‌های آلیاژی Cu-Co

نگارش:

روح‌الله حفیظی

اساتید راهنما:

دکتر محمد ابراهیم قاضی

دکتر مرتضی ایزدی‌فرد

استاد مشاور:

دکتر اسماعیل عبدلی نسلجی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تیرماه ۱۳۸۹

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: فیزیک

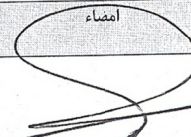

پایان نامه ارشد آقای روح ... حفیظی


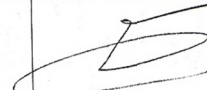
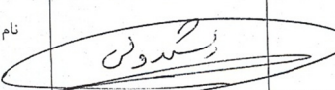
تحت عنوان:

رشد و مشخصه یابی لایه های Cu-Co

در تاریخ ۸۹/۴/۳۰ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد مورد ارزیابی و با

درجه شایسته مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور:	امضاء	اساتید راهنما:
	نام و نام خانوادگی:		نام و نام خانوادگی: دکتر محمدابراهیم قاضی
	نام و نام خانوادگی:		نام و نام خانوادگی: مرتضی ایزدی فرد

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور:
	نام و نام خانوادگی: دکتر مهدی مؤمنی		نام و نام خانوادگی: دکتر حسین عشقی
			نام و نام خانوادگی: دکتر رشید ولی
			نام و نام خانوادگی:
			نام و نام خانوادگی:

تقدیم به

# خانواده ام

که حمایت ایشان، بزرگترین پشتوانه برای آغاز و انجام هر کاری است.



## تشکر و قدردانی

اکنون که در سایه الطاف پروردگار، دوره‌ای دیگر از زندگی تحصیلی‌ام را به پایان می‌رسانم، قدردانی از کسانی که مرا در این امر یاری کردند، وظیفه‌ای بزرگ است. از اساتید راهنمای خود، **دکتر قاضی و دکتر ایزدی‌فرد** که با راهنمایی، دلسوزی و حمایت‌هایشان، امید به ادامه و پیمودن مسیری نو را در بنده ایجاد کردند، کمال تشکر و قدردانی را دارم. خرسندم که افتخار شاگردی جناب **دکتر قاضی و همکاری** با ایشان درس‌های بزرگی از زندگی برای بنده دربرداشته است. همچنین از استاد مشاورم، **دکتر عبدلی نسلجی**، که با حضوری گرمی‌بخش در آزمایشگاه رشد بلور و انتقال تجربیات گرانقدرشان، این مسیر را هموارتر کردند، و از **دکتر عشقی و دکتر ولی** که زحمت داوری این پایان‌نامه را تقبل نمودند، نیز سپاسگزارم.

در پایان از زحمات بی‌دریغ **مهندس مسکنی** در آزمایشگاه رشد بلور و پیگیری‌های دلسوزانه ایشان تشکر داشته و از دوست خوبم آقای **علی مخلصیان** در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی تجزیه، مهندس کلی در آزمایشگاه شیمی تجزیه، مهندس اخیانی در کارگاه مکانیک، مهندس خراط‌ها در کارگاه برق، مهندس رضاپور، جناب آقای احسانی و همه کسانی که به هر نحو در انجام این پروژه همکاری داشته‌اند، نهایت قدردانی را دارم.

امیدوارم که مطالعه این نوشته در آینده، تداعی خاطراتی به‌یادماندنی باشد، از همه دوستان این مقطع و در کنار آن‌ها.

## تعهد نامه

اینجانب **روح‌الله حفیظی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد فیزیک - **حالت جامد** دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه **رشد و مشخصه‌یابی لایه‌های آلیاژی Co-Cu** تحت راهنمایی **دکتر محمد ابراهیم قاضی** و **دکتر مرتضی ایزدی‌فرد** متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب درج شده در پایان‌نامه تا کنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا «**Shahrood University of Technology**» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در بدست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تاثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است، اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ:

امضای دانشجو:

### ماکلیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

## چکیده

از زمانی که برای اولین بار اثر مغناطومقاومت بزرگ (GMR) در لایه‌های نازک مغناطیسی مشاهده شد، این ساختارها مورد توجه و بررسی زیادی قرار گرفتند، زیرا این مواد برای ساخت حسگرهای مغناطیسی و هد های دیسک‌های سخت گزینه مناسبی به حساب می‌آیند. آلیاژ Co-Cu از جمله ساختارهایی است که دارای چنین خواصی می‌باشد. در این کار با استفاده از روش الکتروانباشت لایه Co-Cu رشد داده شد و خواص ساختاری و مغناطیسی آن مورد بررسی قرار گرفت.

در این پایان نامه، ابتدا به بررسی رفتار پتانسیودینامیکی یون‌های موجود در الکترولیت انباشت به صورت جداگانه و در حضور یکدیگر پرداخته شد. این امر مشخص نمود که یون مس در ولتاژهای کمتر از  $-0.4$  ولت و یون کبالت در ولتاژهای کمتر از  $-0.95$  ولت نسبت به SCE انباشت می‌شوند. ضمن اینکه مناسب است ولتاژ انباشت، کمتر از  $-1.2$  ولت اختیار نشود، چرا که واکنش‌های مزاحم شدت بیشتری پیدا می‌کنند و خطای محاسبات جرم و ضخامت را افزایش می‌دهند.

اندازه‌گیری انجام شده با استفاده از روش طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS) مشخص کرد که با کاهش ولتاژ انباشت، درصد کبالت در ترکیب لایه انباشت شده افزایش می‌یابد. علاوه بر آن، با کاهش درصد یون مس در الکترولیت انباشت، درصد کبالت لایه افزایش و با اعمال هم‌خوردگی به هنگام انباشت، درصد کبالت لایه کاهش می‌یابد.

در هر مرحله با تهیه الگوی پراش پرتو X (XRD)، تشکیل ساختار مورد تأیید قرار گرفت و با توجه به این الگوهای پراش X، اندازه بلورک‌ها، در محدوده ۲۰ الی ۳۰ nm به دست آمد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) تهیه شده از این نمونه‌ها، نشان‌دهنده دانه‌هایی غیرکروی با توزیع نایکنواخت و با ابعاد متوسط حدود ۱۳۰ nm است.

اندازه‌گیری مغناطیسی توسط مغناطیس‌سنج گرادیان میدان متناوب (AGFM) نیز نشان‌دهنده حلقه پسماند برای همه نمونه‌ها بود که نشان داد این لایه‌ها در دمای اتاق فرومغناطیس می‌باشند، همچنین مشاهده شد با افزایش درصد کبالت در لایه انباشت‌شده، مغناطش اشباع افزایش و میدان وادارندگی کاهش می‌یابد و با کاهش ضخامت لایه، حلقه‌های پسماند چهارگوشی‌تر می‌شوند.

درنهایت با افزودن سدیم ساخارین به الکترولیت انباشت، با تهیه تصاویر FESEM مشخص گردید که با افزایش مقدار سدیم ساخارین همواری سطح لایه‌ها افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر اندازه متوسط دانه‌ها از حدود ۱۳۰nm برای نمونه‌ای که از الکترولیت بدون سدیم ساخارین تهیه شده، به حدود ۷۰nm برای نمونه‌ای که در الکترولیت آن ۰/۰۲ مولار سدیم ساخارین وجود دارد، کاهش می‌یابد.

**کلید واژه:** الکتروانباشت، Co-Cu، خواص مغناطیسی، میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی، پراش پرتو X، طیف‌سنجی جذب اتمی، مغناطیس‌سنج گرادیان میدان متناوب

## لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱- روح‌الله حفیظی، محمد ابراهیم قاضی، مرتضی ایزدی‌فرد، مجید باقرزاده، اسماعیل عبدلی نسلجی، (۱۳۸۹) «بررسی اثر pH حمام و افزودنی سدیم ساخارین بر ساختار و مورفولوژی سطح آلیاژهای  $\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$  تهیه‌شده به روش الکتروانباشت»، پذیرفته شده در کنفرانس سالانه فیزیک ایران، همدان.

2- R. Hafizi, M. E. Ghazi, M. Izadifard, (2010) “Structural and Magnetic Characterization of the electrodeposited  $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x$  films”, Accepted in ICNM 2010, Turkey.

## فهرست

صفحه

عنوان

### فصل اول - مقدمه

- ۱-۱ مقدمه ..... ۲
- ۲-۱ دلیل انتخاب آلیاژ Co-Cu ..... ۵

### فصل دوم - مطالعه روش الکتروانباشت و ابزارهای مشخصه یابی

- ۱-۲ مقدمه ..... ۱۰
- ۲-۲ زیرلایه ..... ۱۱
- ۳-۲ الکتروشیمی ..... ۱۴
- ۱-۳-۲ اصطلاح شناسی ..... ۱۵
- ۴-۲ روابط بنیادی ..... ۱۷
- ۱-۴-۲ قانون فارادی و محاسبه جرم و ضخامت لایه انباشت شده ..... ۱۹
- ۵-۲ انتقال جرم ..... ۲۰
- ۶-۲ الکتروانباشت ..... ۲۳
- ۱-۶-۲ سلول سه الکترودی ..... ۲۴
- ۱-۱-۶-۲ الکتروود مرجع ..... ۲۵

۲۷	..... ۲-۶-۲- منحنی ولتامتری چرخه‌ای
۲۹	..... ۳-۶-۲- روش انباشت
۳۰	..... ۴-۶-۲- نمودار جریان زمان
۳۱	..... ۵-۶-۲- عوامل مؤثر بر لایه‌نشانی به روش الکتروانباشت
۳۲	..... ۷-۲- روش‌های مشخصه‌یابی
۳۳	..... ۱-۷-۲- پراش پرتو X (XRD)
۳۶	..... ۲-۷-۲- میکروسکوپ الکترون روبشی SEM
۴۰	..... ۳-۷-۲- XRF

## فصل سوم- الکتروانباشت لایه‌های نازک $Cu_{1-x}Co_x$ با استفاده از سلول سه الکترودی

۴۴	..... ۱-۳- مقدمه
۴۵	..... ۲-۳- عملیات آماده‌سازی زیرلایه‌ها
۴۶	..... ۱-۲-۳- پولیش مکانیکی زیرلایه
۴۷	..... ۲-۲-۳- ماسک‌زنی و برقراری اتصال اهمی
۴۸	..... ۳-۲-۳- پولیش الکتروشیمیایی زیرلایه مس
۵۰	..... ۳-۳- سلول الکتروشیمیایی
۵۰	..... ۱-۳-۳- الکترولیت‌های استفاده شده
۵۱	..... ۲-۳-۳- پیکربندی سلول
۵۳	..... ۴-۳- منحنی ولتامتری چرخه‌ای

۵-۳- الکتروانباشت لایه‌های نازک آلیاژی  $Cu_{1-x}Co_x$  ..... ۵۴

۶-۳- نتیجه‌گیری ..... ۵۶

## فصل چهارم - مشخصه‌یابی لایه‌های آلیاژی $Cu_{1-x}Co_x$

۱-۴- مقدمه ..... ۵۸

۲-۴- بررسی رفتار پتانسیودینامیکی الکترولیت‌ها ..... ۵۸

۱-۲-۴- منحنی ولتامتری چرخه‌ای زیرلایه مس در آب یون‌زدایی‌شده ..... ۵۹

۲-۲-۴- منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول اسید بوریک ..... ۶۱

۳-۲-۴- منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول تری‌سیترات سدیم ..... ۶۲

۴-۲-۴- منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول سولفات مس ..... ۶۳

۵-۲-۴- منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول سولفات کبالت ..... ۶۴

۶-۲-۴- منحنی ولتامتری محلول تری‌سیترات سدیم و اسید بوریک ..... ۶۵

۷-۲-۴- منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول سولفات مس و تری‌سیترات سدیم و اسید بوریک ..... ۶۶

۸-۲-۴- منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول سولفات کبالت و تری‌سیترات سدیم و اسید بوریک ..... ۶۷

۹-۲-۴- منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول انباشت ..... ۶۹

۳-۴- بررسی اثر تغییر ولتاژ انباشت بر ترکیب لایه انباشت شده ..... ۷۰

۴-۴- بررسی اثر ترکیب الکترولیت بر ترکیب لایه انباشت شده ..... ۷۷

۵-۴- بررسی اثر هم‌خوردگی الکترولیت به هنگام انباشت بر ترکیب لایه انباشت‌شده ..... ۸۲

۶-۴- بررسی اثر زیرلایه و تغییر ترکیب بر خواص مغناطیسی لایه انباشت‌شده ..... ۸۷

۱-۶-۴- خواص مغناطیسی لایه‌های انباشت شده بر روی زیرلایه مس ..... ۸۸



۹۰.....ITO خواص مغناطیسی لایه‌های انباشت شده بر روی زیرلایه

۹۳.....Co-Cu بررسی افزودنی سدیم ساخارین بر مورفولوژی سطح آلیاژهای

۱۰۰.....نتیجه‌گیری

۱۰۲.....مراجع

## فهرست شکل‌ها

صفحه

عنوان

- شکل (۱-۱): دیاگرام فازی سیستم Co-Cu ..... ۶
- شکل (۱-۲): نمای شماتیک مدهای رشد مختلف الف) لایه به لایه ب) جزیره‌ای و ج) لایه‌به‌لایه به اضافه جزیره‌ای ..... ۱۴
- شکل (۲-۲): طرحواره‌ای از سه مد انتقال جرم ..... ۲۳
- شکل (۳-۲): طرحواره‌ای از سلول سه الکترودی ..... ۲۵
- شکل (۴-۲): طرحواره‌ای از الکتروود کالومل اشباع (SCE) ..... ۲۷
- شکل (۵-۲): نمونه‌ای از منحنی ولتامتری چرخه‌ای ..... ۲۸
- شکل (۶-۲): نمودار جریان - زمان برای دو لایه که در شرایط یکسان و در حضور و عدم حضور تلاطم انباشت شده‌اند. .... ۳۰
- شکل (۷-۲): چگونگی پراش پرتو X از صفحات بلوری با توجه به فرضیات براگ ..... ۳۴
- شکل (۸-۲): پیکربندی براگ-بنتانو،  $\theta:2\theta$  ..... ۳۴
- شکل (۹-۲): پیکربندی براگ-بنتانو،  $\theta:\theta$  ..... ۳۵
- شکل (۱۰-۲): طرحواره‌ای از دستگاه SEM ..... ۳۸
- شکل (۱۱-۲): طبقه بندی الکترون‌ها در SEM ..... ۳۹
- شکل (۱۲-۲): دستگاه SEM مدل Hitachi S-4160 ..... ۴۰
- شکل (۱۳-۲): طرحواره‌ای از فرآیندهایی که در دستگاه XRF رخ می‌دهد ..... ۴۱

- شکل (۲-۱۴): طرحواره‌ای از فرآیندهای حاکم بر گسیل پرتو X در دستگاه XRF ..... ۴۲
- شکل (۲-۱۵): طرحواره‌ای از دستگاه XRF ..... ۴۲
- شکل (۳-۱): الگوی پراش پرتو X زیرلایه مس ..... ۴۶
- شکل (۳-۲): مراحل ماسک‌گذاری زیرلایه جهت انباشت ..... ۴۸
- شکل (۳-۳): طرحواره‌ای از پیکربندی سلول پولیش الکتروشیمیایی ..... ۴۹
- شکل (۳-۴): طرحواره‌ای از سلول سه الکترودی استفاده شده ..... ۵۲
- شکل (۳-۵): دستگاه پتانسیوستات شرکت بهپژوه مدل +۲۰۶۳ آزمایشگاه رشد بلور ..... ۵۵
- شکل (۴-۱): منحنی ولتامتری چرخه‌ای آب یون‌زدایی شده با سرعت جاروب  $20 \text{ mVs}^{-1}$  ..... ۵۹
- شکل (۴-۲): منحنی ولتامتری محلول اسید بوریک ۰/۱۱ مولار با سرعت جاروب  $20 \text{ mVs}^{-1}$  ..... ۶۱
- شکل (۴-۳): منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول سیترات سدیم ۰/۶ مولار با سرعت جاروب  $20 \text{ mVs}^{-1}$  ..... ۶۲
- شکل (۴-۴): منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول سولفات مس ۰/۱۶ مولار با سرعت جاروب  $20 \text{ mVs}^{-1}$  ..... ۶۴
- شکل (۴-۵): منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول سولفات کبالت ۰/۲۴ مولار با سرعت جاروب  $20 \text{ mVs}^{-1}$  ..... ۶۵
- شکل (۴-۶): منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول تری‌سیترات سدیم و اسید بوریک ..... ۶۶
- شکل (۴-۷): منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول سولفات مس در حضور اسید بوریک و تری‌سیترات سدیم ..... ۶۷
- شکل (۴-۸): منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول سولفات کبالت در حضور تری‌سیترات سدیم و اسیدبوریک ..... ۶۸

- شکل (۹-۴): طرحواره‌ای از محدوده فعالیت یون‌های موجود در الکترولیت ..... ۶۹
- شکل (۱۰-۴): منحنی ولتامتری چرخه‌ای الکترولیت انباشت با سرعت جاروب  $20 \text{ mVs}^{-1}$  ..... ۷۰
- شکل (۱۱-۴): وابستگی ترکیب لایه انباشت‌شده به ولتاژ انباشت برای الف) الکترولیت  $1-3-4$  و ب)  $3-4$  ..... ۷۲
- شکل (۱۲-۴): الگوی پراش پرتو X نمونه  $4-3-4$  با ترکیب  $\text{Cu}_{.118}\text{Co}_{.182}$  ..... ۷۳
- شکل (۱۳-۴): تصویر FESEM از سطح نمونه  $4-3-4$  با ترکیب  $\text{Cu}_{.118}\text{Co}_{.182}$ ، با بزرگنمایی الف) ۶۰۰۰ برابر، ب) ۱۵۰۰۰ برابر و ج) ۶۰۰۰۰ برابر ..... ۷۶
- شکل (۱۴-۴): منحنی ولتامتری چرخه‌ای الکترولیت‌های  $1-4-4$  و  $2-4-4$  ..... ۷۸
- شکل (۱۵-۴): وابستگی ترکیب لایه انباشت‌شده به ترکیب الکترولیت انباشت ..... ۷۹
- شکل (۱۶-۴): الگوی پراش پرتو X برای آلیاژ  $\text{Cu}_{.167}\text{Co}_{.33}$  ..... ۷۹
- شکل (۱۷-۴): الگوی پراش پرتو X برای آلیاژ  $\text{Cu}_{.142}\text{Co}_{.58}$  ..... ۸۰
- شکل (۱۸-۴): منحنی ولتامتری چرخه‌ای برای دو محلول شامل الف) سولفات مس و ب) سولفات کبالت در دو حالت بدون هم‌خوردگی و در حال هم‌خوردگی با سرعت  $150 \text{ rpm}$  ..... ۸۲
- شکل (۱۹-۴): منحنی ولتامتری چرخه‌ای در دو وضعیت بدون هم‌خوردگی و در حال هم‌خوردگی الکترولیت برای الف) الکترولیت  $1-4-4$  و ب) الکترولیت  $2-4-4$  ..... ۸۴
- شکل (۲۰-۴): اثر هم‌خوردگی بر ترکیب لایه‌های انباشت‌شده برای الکترولیت الف)  $1-4-4$  و ب)  $4-4$  ..... ۸۶
- شکل (۲۱-۴): الگوی پراش پرتو X نمونه  $4-3-4$  با ترکیب  $\text{Cu}_{.191}\text{Co}_{.109}$  ..... ۸۶
- شکل (۲۲-۴): نمایشی از دستگاه AGFM ..... ۸۸
- شکل (۲۳-۴): منحنی پسماند نمونه‌های  $1-4-4$  تا  $4-4-4$  در دمای اتاق ..... ۸۹

- شکل (۴-۲۴): منحنی پسماند نمونه‌های ۴-۲-۶-۴ تا ۴-۲-۶-۴ در دمای اتاق..... ۹۲
- شکل (۴-۲۵): منحنی های ولتامتری چرخه‌ای الف) محلول‌های ۱-۷-۴ تا ۴-۷-۴ و ب) محلول‌های ۴-۷-۴ تا ۵-۷-۴..... ۹۵
- شکل (۴-۲۶): منحنی ولتامتری چرخه‌ای الکترولیت‌های انباشت شامل سدیم ساخارین..... ۹۶
- شکل (۴-۲۷): تصویر FESEM سطح با بزرگنمایی ۶۰۰۰۰ برابر برای نمونه تهیه شده از الکترولیت الف) بدون ب) ۰/۰۰۵ مول ج) ۰/۰۱ مول و د) ۰/۰۲ مول سدیم ساخارین در شرایط انباشت یکسان..... ۹۷
- شکل (۴-۲۸): ساختار مولکول‌های ساخارین و سدیم ساخارین ..... ۹۸
- شکل (۴-۲۹): نمودار جریان زمان برای نمونه‌های تهیه شده برای بررسی افزودنی سدیم ساخارین ..... ۹۹

## فهرست جدول‌ها

صفحه

عنوان

- جدول (۱-۲): پتانسیل‌های استاندارد چند الکتروود استاندارد..... ۱۸
- جدول (۲-۲): پتانسیل الکتروودهای مرجع در حمام آبی و در دمای ۲۹۸K..... ۲۶
- جدول (۱-۳): مقدار بار لازم برای انباشت لایه‌ای به مساحت  $1.8 \text{ cm}^2$  بر حسب ضخامت لایه..... ۵۶
- جدول (۱-۴): ترکیب الکتروولیت‌های استفاده شده برای بررسی اثر تغییر ولتاژ انباشت بر ترکیب لایه انباشتی..... ۷۱
- جدول (۲-۴): ترکیب لایه‌های انباشته شده برای بررسی اثر ولتاژ انباشت، که با استفاده از AAS تعیین گردیده‌اند..... ۷۲
- جدول (۳-۴): اطلاعات به دست آمده از الگوی پراش پرتو X نمونه ۴-۳-۴ با ترکیب  $\text{Cu}_{.182}\text{Co}_{.118}$ ..... ۷۵
- جدول (۴-۴): ترکیب الکتروولیت‌های استفاده شده برای بررسی اثر ترکیب الکتروولیت بر ترکیب لایه انباشت شده..... ۷۷
- جدول (۵-۴): ترکیب لایه‌های انباشته شده برای بررسی اثر ترکیب الکتروولیت، که با استفاده از AAS تعیین گردیده‌اند..... ۷۸
- جدول (۶-۴): اطلاعات به دست آمده از الگوی پراش پرتو X آلیاژهای  $\text{Cu}_{.67}\text{Co}_{.33}$  و  $\text{Cu}_{.42}\text{Co}_{.58}$ ..... ۸۱
- جدول (۷-۴): ترکیب لایه‌های انباشته شده برای بررسی اثر هم‌خوردگی، که با استفاده از AAS تعیین گردیده‌اند..... ۸۵
- جدول (۸-۴): اطلاعات به دست آمده از الگوی پراش پرتو X نمونه ۴-۵-۴ با ترکیب  $\text{Co}_{.91}\text{Cu}_{.09}$ ..... ۸۷

جدول (۹-۴): داده‌های استخراج شده از نتایج اندازه‌گیری با دستگاه AGFM برای نمونه‌های ۱-۴-۴ تا

۴-۴-۴..... ۹۰

جدول (۱۰-۴): مشخصات نمونه‌های ۱-۶-۴ تا ۴-۶-۴..... ۹۱

جدول (۱۱-۴): داده‌های بدست آمده از AGFM برای نمونه‌های ۱-۲-۶-۴ تا ۴-۲-۶-۴..... ۹۱

جدول (۱۲-۴): ترکیب الکترولیت‌های استفاده شده برای بررسی اثر سدیم ساخارین بر رفتار

پتانسیودینامیک منفرد یون‌های مس و کبالت..... ۹۴

جدول (۱۳-۴): ترکیب الکترولیت‌های استفاده شده برای بررسی اثر افزودنی سدیم ساخارین بر

مورفولوژی سطح..... ۹۵

# فصل اول

## مقدمه

- مروری بر کارهای انجام شده در گذشته
- دلیل انتخاب آلیاژ Co-Cu



## ۱-۱- مقدمه

در دهه‌های اخیر نانوساختارهای دارای مقاومت مغناطیسی جذابیت‌های علمی و تکنولوژیکی زیادی پیدا کرده‌اند [۲۱] و تلاش‌های پژوهشی گسترده‌ای برای مطالعه این مواد صورت گرفته است. کاربرد این ترکیبات در صنعت ذخیره داده‌ها، به طور خاص و در سنسورهای مغناطیسی، به طور عام، مورد توجه محققین می‌باشد. ساده‌ترین ساختار که از خود مغناطیسی‌مقاومت بزرگ<sup>۱</sup> (GMR) نشان می‌دهد، یک سیستم گرانولی است که شامل دانه‌های فرومغناطیسی<sup>۲</sup> نانومتری می‌باشد و در یک شبکه فلزی غیرمغناطیسی<sup>۳</sup> قرار می‌گیرد [۴۳]. نوع دیگر این سیستم‌ها، بس‌لایه‌های<sup>۴</sup> مغناطیسی هستند که از دنباله‌ای از لایه‌های نازک<sup>۵</sup> مغناطیسی و غیرمغناطیسی با ضخامت چند نانومتر تشکیل می‌شوند.

معمولاً، لایه‌های نازک مغناطیسی و سیستم‌های بس‌لایه‌ای با استفاده از تکنیک‌های انباشت تبخیری

---

<sup>1</sup> Giant Magnetoresistance

<sup>2</sup> Ferromagnetic

<sup>3</sup> Non Magnetic

<sup>4</sup> Multilayer

<sup>5</sup> Thin Film

و در خلاء، مانند تبخیر حرارتی<sup>۱</sup>، کند و پاش<sup>۲</sup> و روآراستی پرتو - مولکولی<sup>۳</sup> (MBE) تهیه می شوند. به منظور تشکیل لایه نازک با استفاده از این تکنیک‌ها، یک فلز از طریق تبخیر یا کندوپاش بر روی یک زیرلایه انباشت می‌شود. در روش MBE تحت شرایطی خاص، امکان رشد لایه‌های اتمی یکی پس از دیگری و تشکیل یک تک بلور تقریباً کامل وجود دارد، اما تکنولوژی مورد استفاده در این روش بسیار پیشرفته و پرهزینه می‌باشد. از سوی دیگر، کندوپاش که روشی با پیچیدگی و هزینه کمتر است، می‌تواند برای تولید لایه‌های نازک و/برشبه‌ها<sup>۴</sup> به کار رود؛ ساختارهای تهیه شده به این روش تک بلور نمی‌باشند و فصل مشترک تیزی ندارند.

رشد نانوساختارهای فلزی [۵-۹]، بس لایه‌ها [۱۰] و نانولوله‌ها [۱۱] به روش الکتروانباشت<sup>۵</sup> یکی از راه‌های نوین برای تهیه این مواد می‌باشد. انباشت در دما و فشار معمولی، آهنگ انباشت بالا، سادگی چیدمان، عدم نیاز به خلاء و هزینه کم از جمله مزایای استفاده از این روش می‌باشد. کنترل کارآمد پارامترهای فرآیند در این روش، تهیه نانوساختارهایی فلزی با کیفیتی قابل مقایسه با نانوساختارهایی که توسط انباشت به روش بخار فیزیکی تهیه شده اند را ممکن می‌سازد [۱۲].

الکتروانباشت یکی از اولین تکنیک‌ها برای انباشت بس لایه‌های فلزی است؛ در سال ۱۹۲۱، بلوم<sup>۶</sup> موفق شد سیستم Cu/Ni و بس لایه‌های دیگری را با انباشت متناوب از دو الکترولیت ایجاد کند [۱۳]. پس از آن الکتروانباشت بس لایه‌ها توسعه پیدا کرد و سیستم‌های فلز/آلیاژ/فلزی تهیه شدند که از ابتدایی‌ترین نمونه‌های آن می‌توان به کارهای انجام شده توسط برنر<sup>۷</sup> و همکارانش در سال ۱۹۶۳ [۱۳]،

<sup>1</sup> Thermal Evaporation

<sup>2</sup> Sputtering

<sup>3</sup> Molecular Beam Epitaxy

<sup>4</sup> Superlattice

<sup>5</sup> Electrodeposition

<sup>6</sup> Blum

<sup>7</sup> Berner

کوهن<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۱۹۸۳ [۱۳]، تنج<sup>۲</sup> و وایت<sup>۳</sup> در سال ۱۹۸۴ [۱۳]، یاهلوم<sup>۴</sup> و همکارانش در سال ۱۹۸۷ [۱۳] و لشمور<sup>۵</sup> و همکارانش در سال ۱۹۸۸ [۱۳]، شوارزاکر<sup>۶</sup> و همکارانش در سال ۱۹۹۷ [۱۴] و باکونی<sup>۷</sup> و همکارانش در سال ۱۹۹۸ [۱۵] اشاره کرد.

رشد آلیاژهای مغناطیسی توسط روش الکتروانباشت نیز مورد توجه گروه‌های زیادی است که از بین آن‌ها می‌توان به آلیاژهای Ni-Co [۱۶ و ۱۷]، Zn-Ni [۱۸]، Cu-Fe [۱۹]، Cu-Co-Fe [۲۰]، Cu-Co- [۲۱ و ۲۲] Ni اشاره کرد.

با وجود آنکه الکتروانباشت روشی نسبتاً قدیمی است ولی در مقایسه با روش‌های رشد در خلاء برای تولید بس‌لایه‌ها کمتر مورد استفاده قرار گرفته است. علت اصلی این موضوع انباشت همزمان<sup>۸</sup> فلزات نجیب<sup>۹</sup> و کمتر نجیب از یک تک حمام توسط تکنیک معمول انباشت دو پالسی<sup>۱۰</sup> است که در نتیجه آن در بس‌لایه‌های الکتروانباشت شده، لایه‌های مغناطیسی و غیرمغناطیسی فصل مشترک<sup>۱۱</sup> تیزی ندارند [۲۳].

پس از کشف اثر مغناطومقاومت ناهمسانگرد<sup>۱۲</sup> (AMR)، و اثر مغناطومقاومت بزرگ، ساختارهایی که این آثار در آن‌ها دیده می‌شوند مورد توجه زیادی قرار گرفتند، به طوری که شرکت آی بی ام<sup>۱۳</sup> به منظور

<sup>1</sup> Cohen

<sup>2</sup> Tench

<sup>3</sup> White

<sup>4</sup> Yahalom

<sup>5</sup> Lashmore

<sup>6</sup> Schwarzacher

<sup>7</sup> Bakonyi

<sup>8</sup> Codeposition

<sup>9</sup> Noble

<sup>10</sup> Two-Pulsing Plating

<sup>11</sup> Interface

<sup>12</sup> Anisotropic magnetoresistance

<sup>13</sup> International Business Machines

استفاده از اثر مغناطومقاومت بزرگ در ساخت هدهای<sup>۱</sup> دیسک‌های سخت<sup>۲</sup> و تولید مقرون به صرفه آن‌ها، اقدام به سرمایه‌گذاری کلانی در این زمینه کرد. این سرمایه‌گذاری منجر به تحولی بزرگ در تکنولوژی ساخت دیسک‌های سخت گردید و به همین علت، جایزه نوبل سال ۲۰۰۷ به مکتشفان اثر مغناطومقاومت بزرگ، گرانبِرج<sup>۳</sup> و فرت<sup>۴</sup>، تعلق گرفت. لایه‌های مغناطیسی تهیه شده، به علت دو بعدی بودن، پایان یافتن ناگهانی شبکه بلوری در راستای عمود بر سطح و تغییر ترکیب در فصل مشترک‌ها و سطوح، که می‌توانند باعث ایجاد حالت‌های الکترونی جایگزیده، افزایش دوقطبی مغناطیسی، ناهمسانگردی مغناطوبلوری و نظم مغناطیسی پیچیده شوند، خواص جدیدی از خود نشان می‌دهند.

خواص لایه‌های رشد داده شده به عوامل مختلفی از جمله جنس لایه و زیرلایه و خصوصیات آن‌ها، مد رشد، عوامل سینماتیکی و ترمودینامیکی، ولتاژ اعمال شده، دما و pH الکترولیت و ضخامت لایه بستگی دارد و تعیین شرایط بهینه انباشت، اصلی‌ترین عامل برای به دست آوردن لایه‌ای با کیفیت خوب است. علاوه بر شرایط انباشت، گاهی اوقات فرآیندهایی مانند عملیات بازپخت<sup>۵</sup> که پس از انباشت بر روی لایه انجام می‌گیرد نیز، ممکن است خواص لایه رشد داده شده را تحت تاثیر قرار دهند [۲۳].

## ۱-۲- دلیل انتخاب آلیاژ Cu-Co

دیاگرام فاز تعادلی<sup>۶</sup> سیستم Co-Cu که در شکل (۱-۱) آورده شده است، نشان‌دهنده عدم حل-شدگی Co در Cu یا Cu در Co، در دماهای کمتر از حدود ۷۰۰ درجه کلوین است. اما اگر بتوان به

<sup>۱</sup> Head

<sup>۲</sup> Hard Disk

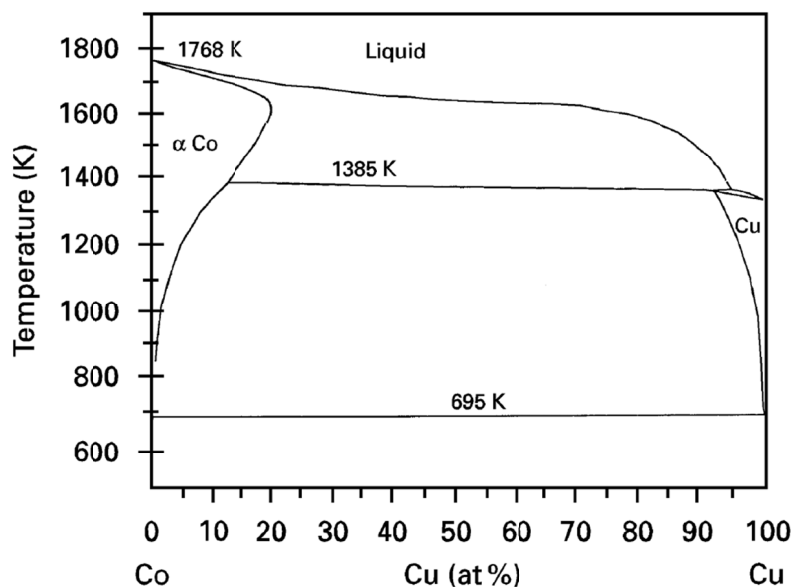
<sup>۳</sup> Grünberg

<sup>۴</sup> Fert

<sup>۵</sup> Annealing

<sup>۶</sup> Equilibrium Phase Diagram

نحوی محلولی جامد<sup>۱</sup> از Co و Cu تهیه کرد، آنگاه احتمالاً خصوصیات جالبی در آن مشاهده خواهد شد.



شکل (۱-۱): دیاگرام فازی سیستم Co-Cu [۲۴]

در طی دهه اخیر، کوشش‌های فراوانی برای تولید محلول‌های جامد شبه‌پایدار Co-Cu به روش‌های گوناگون صورت گرفته است. نلر<sup>۲</sup>، در سال ۱۹۶۲ گزارش کرد که لایه‌های نازک Co-Cu که به روش تبخیر در دمای اتاق رشد داده شده‌اند، یک محلول جامد شبه‌پایدار با ساختار  $fcc$ <sup>۳</sup> تشکیل داده است [۲۵]. گروه جنت<sup>۴</sup> [۲۶] و همچنین گروه هونگ<sup>۵</sup> [۲۷] به ترتیب در سال‌های ۱۹۹۳ و ۱۹۹۷ چنین ساختاری را به روش *آلیاژسازی مکانیکی*<sup>۶</sup> ساختند. اخیراً نیز توجه زیادی به اثر مغناطوسمقاومت بزرگ در این سیستم‌ها معطوف شده است و آلیاژهای نانودانه‌ای Co-Cu که به روش‌های مختلف از جمله الکتروانباشت تولید شده‌اند، چنین خاصیتی را از خود نشان می‌دهند [۲۸-۳۰ و ۳۱-۳۶].

در رشد به روش الکتروانباشت، اثر پارامترهای مختلف نظیر چگالی جریان یا پتانسیل

<sup>۱</sup> Solid Solution

<sup>۲</sup> Kneller

<sup>۳</sup> Face-Centered Cubic

<sup>۴</sup> Gente

<sup>۵</sup> Huang

<sup>۶</sup> Mechanical Alloying

انباشت [۳۱ و ۳۳]، افزودنی‌ها<sup>۱</sup> [۳۵]، pH الکترولیت [۳۳]، غلظت یون کبالت در الکترولیت انباشت [۳۲]، شرایط بازپخت [۳۴] و نوع زیرلایه<sup>۲</sup> [۳۶] بر خواص گوناگون لایه‌های انباشت شده مورد بررسی قرار گرفته است و این بررسی‌ها همچنان ادامه دارد.

در مورد خواص عمومی Co و Cu می‌توان به چند نکته اشاره کرد. Cu دارای ساختار fcc و Co دارای دو ساختار پایدار توده‌ای متفاوت hcp و fcc است و اندازه ثابت شبکه آن‌ها برابر  $a_{Cu\ fcc}=۳/۶۱۵\text{\AA}$ ،  $a_{Co\ fcc}=۲/۵۴۴\text{\AA}$  و  $a_{Co\ hcp}=۲/۵۰۷\text{\AA}$  می‌باشد و در جدول تناوبی در همسایگی عنصر Ni قرار گرفته اند، ضمن آنکه Co یک ماده فرومغناطیس است، در حالی که Cu یک ماده غیرمغناطیسی می‌باشد.

در تهیه لایه‌های نازک Co-Cu به روش الکتروانباشت از مکانیزم کنترل ولتاژ استفاده می‌شود. مزیت استفاده از این روش نسبت به روش انباشت با مکانیزم کنترل جریان، این است که به علت کنترل بهتر جنبه‌های الکتروشیمیایی در این روش، سطوح هموارتری به دست می‌آید. در تهیه این لایه‌ها سه هدف اصلی دنبال می‌شود: الف) بررسی رفتار پتانسیودینامیکی الکترولیت‌های انباشت؛ ب) رشد لایه‌های Co-Cu به روش الکتروانباشت از یک الکترولیت تک حمام و ج) مطالعه ساختار این لایه‌ها که تحت شرایط مختلفی انباشت شده‌اند. بنابراین این پایان‌نامه شامل سه بخش عمده خواهد بود:

در یک بخش، پایه‌های نظری حاکم بر این پژوهش تفسیر می‌شود. الکتروانباشت روشی الکتروشیمیایی است که در آن پدیده رشد، اساساً بر پایه انتقال بار صورت می‌گیرد. در بخش مذکور، در مورد الکترودهی<sup>۳</sup> استفاده شده، الکترولیت<sup>۴</sup>، زیرلایه، چگونگی انباشت و نحوه محاسبه ضخامت لایه توضیحاتی آورده شده است و در پایان به بررسی مختصر ابزار مشخصه‌یابی<sup>۵</sup> استفاده شده در این کار

<sup>1</sup> Additive

<sup>2</sup> Substrate

<sup>3</sup> Electrode

<sup>4</sup> Electrolyte

<sup>5</sup> Characterization

---

پرداخته شده است.

در بخش دیگر، روند آزمایشات رشد مورد بررسی قرار گرفته است. مراحل تمیزکاری زیرلایه، نحوه ماسک‌گذاری و چگونگی پیکربندی الکترودها در الکترولیت به تفصیل در این بخش توضیح داده شده است.

در بخش نهایی، منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای به دست آمده تحلیل شده‌اند. تاثیر پارامترهایی نظیر ترکیب الکترولیت، هم‌خوردگی الکترولیت به‌هنگام انباشت، pH الکترولیت و افزودن سدیم ساخارین به الکترولیت بر خواص مختلف لایه‌ها در این بخش بررسی شده است.

# فصل دوم

## مطالعه روش الکتروانباشت و ابزارهای مشخصه‌یابی

- آشنایی با الکتروشیمی و روابط بنیادی آن
- آشنایی با نحوه محاسبه جرم و ضخامت لایه انباشت شده
- آشنایی با مدهای انتقال جرم و مکانیزم حاکم بر آنها
- آشنایی با سلول سه الکترودی و الکترودهای لازم
- معرفی منحنی ولتامتری چرخه‌ای و نمودار جریان-زمان
- معرفی عوامل موثر بر لایه‌نشانی به روش الکتروانباشت
- معرفی ابزارهای مشخصه‌یابی استفاده شده



## 2-1- مقدمه

الکتروانباشت یکی از روش‌های ساده، ارزان و مرسوم برای ساخت لایه‌های نازک فلزی است که نقطه شروع آن را می‌توان همزمان با کشف پیل ولتا یعنی تولید الکتریسیته به وسیله واکنش‌های شیمیایی در سال 1799 میلادی در نظر گرفت [37]. با کمک الکتروانباشت، با اعمال ولتاژ مناسب (به منظور احیای یون‌های فلزی موجود در یک الکترولیت)، می‌توان فلز و یا آلیاژی نسبتاً خالص را انباشت کرد. علاوه برآنکه از این روش می‌توان در آزمایشگاه، جهت لایه‌نشانی و تهیه لایه‌های نازک استفاده کرد، الکتروانباشت در صنعت به منظور ایجاد لایه محافظ روی فلزات به منظور جلوگیری از خوردگی کاربرد دارد.

احتمالاً اولین کاربرد روش الکتروانباشت به احیای یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$  از محلول نمک برمی‌گردد که اولین انباشت آلیاژی به صورت آلیاژ برنج و برنز انجام شده است و اولین کار هدفمند توسط فریتز اسپیتزر<sup>1</sup> در سال 1905 صورت گرفته است. با این وجود می‌توان گفت که تا سال 1990 کاربرد الکتروانباشت برای

---

<sup>1</sup> Fritz Spitzer

تهیه آلیاژها بسیار محدود و در حد آزمایشگاهی بوده است [13]. تاکنون بیش از 30 عنصر جدول تناوبی به شکل‌های متفاوت و در شرایط مختلف آزمایشگاهی انباشت شده‌اند [38].

از مزایای روش الکتروانباشت می‌توان به انباشت در فشار و دمای معمولی، انعطاف‌پذیری در رشد لایه‌هایی با شکل و مساحت دلخواه، امکان تهیه بس‌لایه‌ها، امکان رشد گستره وسیعی از فلزات و ارزان بودن وسایل مربوطه اشاره کرد. اما این روش معایبی نیز دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به الزام استفاده از زیرلایه‌های رسانا یا نیم‌رسانا اشاره نمود که در مواردی مشخصه‌یابی لایه انباشت شده را با مشکل مواجه می‌کند، زیرا لایه انباشت شده را باید به روشی از زیرلایه جدا نمود. همچنین در مواردی که هدف، تهیه بس‌لایه باشد، نمی‌توان با استفاده از این روش فصل مشترک‌هایی یکنواخت، هموار و تیز به دست آورد که این نیز کیفیت لایه‌نشانی را تحت تاثیر قرار می‌دهد.

در این فصل مباحث نظری که برای درک و تحلیل نتایج تجربی حاصل از الکتروانباشت فیلم‌های فلزی ضروری می‌باشند مورد بررسی قرار گرفته است و در پایان آن نیز در مورد دستگاه‌های مشخصه‌یابی مورد استفاده توضیحات مختصری بیان شده است.

## 2-2- زیر لایه

هر لایه نازکی را بر روی نگهدارنده‌ای به نام زیرلایه رشد می‌دهند اما زیرلایه تنها نقش نگهدارنده را ایفا نمی‌کند و می‌تواند روی خواص لایه انباشت شده نیز تاثیر داشته باشد. لایه‌های نازک را عموماً می‌توان با روش‌های گوناگونی از جمله تبخیر در خلاء، کندوپاش، لیزر پالسی<sup>1</sup> (PLD)، MBE، بخار شیمیایی<sup>2</sup> (CVD) و الکتروانباشت و به صورت تقریباً دو بعدی بر روی زیرلایه رشد داد، به‌طوری‌که

<sup>1</sup> Pulsed- Laser Deposition

<sup>2</sup> Chemical Vapor Deposition

مجموعه، خواصی متفاوت با خواص هریک از زیرلایه یا لایه به تنهایی از خود نشان می‌دهد. این تاثیرپذیری از خواص زیرلایه بستگی زیادی به ضخامت لایه نازک دارد. از این رو، شاید بتوان لایه‌های نازک را به سه دسته لایه‌های فوق نازک (با ضخامت کمتر از  $50\text{\AA}$ )، لایه‌های نازک (با ضخامت  $50\text{\AA}$  تا  $5000\text{\AA}$ ) و لایه‌های ضخیم (با ضخامت بیشتر از  $5000\text{\AA}$ ) تقسیم بندی کرد.

اما به‌طور کلی بسته به روش لایه‌نشانی و کاربرد لایه نازک، زیرلایه می‌تواند نارسانا، نیم‌رسانا و یا فلز انتخاب شود. به عنوان مثال اگر هدف اندازه‌گیری خواص الکتریکی لایه نازک باشد، استفاده از نیم‌رسانا یا فلز مناسب نیست، مگر آنکه بتوان لایه نازک را به نحوی از زیرلایه جدا کرد. همچنین چنانچه خواص اپتیکی لایه نازک مد نظر باشد، استفاده از زیرلایه‌های فلزی مناسب نمی‌باشد. علاوه بر این، گاهی روش لایه‌نشانی نیز، قیدهایی برای انتخاب زیرلایه ایجاد می‌کن که الکتروانباشت مثالی خوب برای این مورد است، زیرا همانطور که در ادامه فصل توضیح داده می‌شود، چون لایه‌نشانی در این روش بر پایه انتقال بار است، فقط می‌توان از زیرلایه‌های رسانا یا نیم‌رسانا استفاده کرد.

علاوه بر این، زیرلایه‌ها دارای خواصی هستند که انتخاب مناسب آن‌ها کیفیت لایه‌های نازک را افزایش می‌دهد. به طور کلی خواص زیرلایه‌ها را می‌توان به پنج دسته کلی خواص سطحی، گرمایی، شیمیایی، مکانیکی و حالت جامدی تقسیم‌بندی کرد که در ادامه در مورد هر یک به اختصار توضیحی آورده می‌شود.

**خواص سطحی:** چون لایه نازک روی سطح زیرلایه رشد انباشت می‌شود، لذا این سطح باید تا حد

امکان یکنواخت، هموار و عاری از هر گونه آلودگی باشد.

**خواص حرارتی:** اگر ضریب انبساط گرمایی لایه نازک و زیرلایه به یکدیگر نزدیک نباشند، این امکان

وجود دارد که به هنگام تغییر دما (مثلاً به هنگام بازپخت) این لایه چروک و یا کشیده شده و در نتیجه آن

آسیب ببیند.

**خواص شیمیایی:** با توجه به آنکه لایه‌نشانی در الکترولیت صورت می‌گیرد، زیرلایه باید نسبت به

الکترولیت خنثی باشد. همچنین احتمال واکنش بین لایه و زیرلایه نیز وجود دارد که زیرلایه از این جهت نیز بایستی خنثی باشد.

**خواص مکانیکی:** از آنجا که لایه‌نشانی با ماسک‌گذاری پیش از عملیات انباشت و برداشتن ماسک

پس از پایان رشد همراه است، لذا زیرلایه باید استحکام لازم را داشته باشد و حین ماسک‌گذاری یا برداشتن آن تغییر شکل ندهد.

**خواص حالت جامدی:** خواصی مانند جهت رشد زیرلایه، مد رشد لایه نازک و اختلاف بین

پارامترهای شبکه زیرلایه و لایه نازک که منجر به ایجاد کرنش<sup>1</sup> در فصل مشترک می‌شود، تاثیر بسزایی بر خواص و ساختار لایه نازک دارد.

به‌طور کلی چهار مد برای انباشت لایه نازک بر روی یک زیرلایه وجود دارد [39]:

1- مد رشد لایه‌به‌لایه یا مد فرانک-وندرو مرو<sup>2</sup>: در این نوع رشد،  $n+1$  امین لایه درست پس از

کامل شدن رشد  $n$  امین لایه، شروع به رشد می‌کند و وابستگی اتم‌های الحاقی به زیرلایه بیشتر از وابستگی آن‌ها به یکدیگر است.

2- مد رشد جزیره‌ای یا مد ولمر-وبر<sup>3</sup>: این نوع رشد، انباشت سه بعدی جزیره‌ها روی زیرلایه

است و هنگامی رخ می‌دهد که وابستگی اتم‌های الحاقی به زیرلایه کمتر از وابستگی آن‌ها به یکدیگر باشد.

<sup>1</sup> Strain

<sup>2</sup> Frank-Van der Merwe

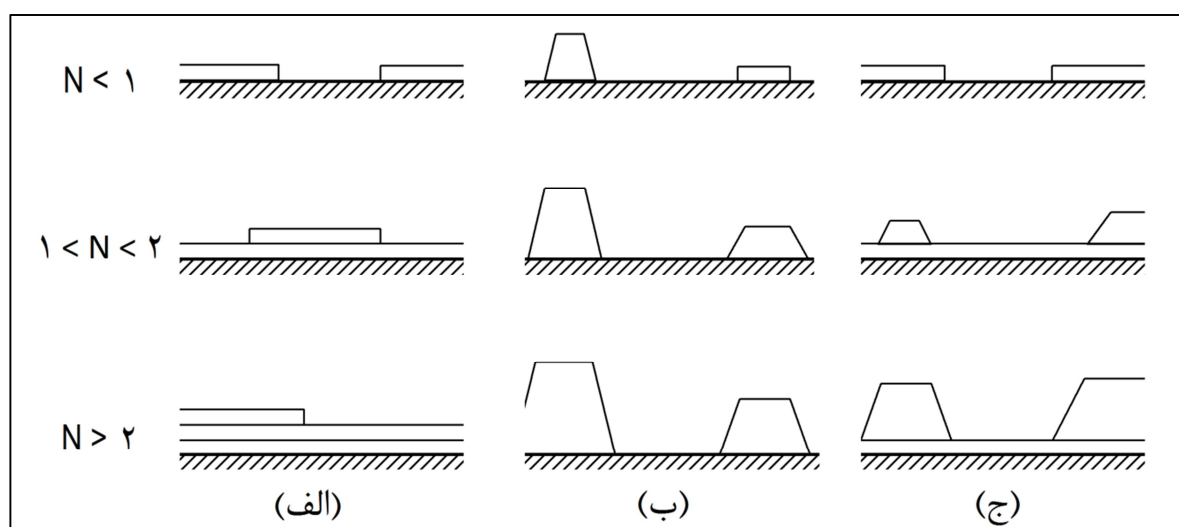
<sup>3</sup> Volmer-Weber

### 3- مد رشد لایه‌به‌لایه و جزیره‌ای یا مد استرانسکی-کراستانوف<sup>1</sup>: این مد رشد حالت بینابینی

است که در ابتدا رشد به صورت لایه به لایه انجام می‌شود و پس از آنکه ضخامت لایه نازک از مقدار مشخصی بیشتر شد، جزیره‌های سه‌بعدی شروع به رشد می‌کنند.

تصویر سه این مد رشد در شکل (1-2) نشان داده شده است. به‌طور کلی نوع رشد لایه نازک به

انرژی سطحی و سینماتیک فرآیند انباشت بستگی دارد.



شکل (1-2): نمای شماتیک مدهای رشد مختلف الف) لایه به لایه ب) جزیره‌ای و ج) لایه‌به‌لایه به اضافه جزیره‌ای

## 3-2- الکتروشیمی

دانش الکتروشیمی با انتقال الکترون در فصل مشترک محلول/الکتروود سروکار دارد. اما بسیاری از

اصول پایه ای و روابط، قبل از کشف الکترون توسط تامپسون<sup>2</sup> در سال 1983، توصیف شده بود. در سال

<sup>1</sup> Stranski-Krastanov

<sup>2</sup> J. J. Thompson

1800، *الساندرو ولتا*<sup>1</sup> اولین باتری را کشف کرد که این باتری به پیل ولتایی شهرت پیدا کرد. با کشف منبع جریان الکتریکی پاک، تلاش‌های زیادی برای توسعه‌ی این شاخه از علم که الکتروشیمی خوانده می‌شود، صورت گرفت. در سال 1835، *مایکل فارادی*<sup>2</sup> آند، کاتد، الکتروود، الکترولیت، و یون را تعریف کرد؛ مفاهیمی که بدون استفاده از آن‌ها توصیف مفاهیم الکتروشیمی غیرممکن است.

## 2-3-1- اصطلاح شناسی

تعاریفی که در پی می‌آید تا حد امکان بر اساس اصول آیوپاک<sup>3</sup> هستند [40]:

**اکسایش**<sup>4</sup>: فرآیندی که در آن یک گونه شیمیایی یک یا چند الکترون از دست می‌دهد؛ این عمل، معکوس احیاء است.

**احیاء**<sup>5</sup>: فرآیندی که در آن یک گونه شیمیایی یک یا چند الکترون می‌گیرد؛ این فرآیند، معکوس اکسایش است.

**الکتروود**<sup>6</sup>: در الکتروشیمی یک رسانا یا یک نیم رسانای الکتریکی در یک سلول الکتروشیمیایی الکتروود است که یک فاز رسانا بوده و عامل انتقال الکترون می‌باشد؛ الکتروود می‌تواند آند یا کاتد باشد.

**آند**<sup>7</sup>: الکتروودی که اکسایش در آن اتفاق می‌افتد.

**کاتد**<sup>8</sup>: الکتروودی که کاهش در آن رخ می‌دهد.

<sup>1</sup> Alessandro Volta

<sup>2</sup> Michael Faraday

<sup>3</sup> IUPAC

<sup>4</sup> Oxidation

<sup>5</sup> Reduction

<sup>6</sup> Electrode

<sup>7</sup> Anode

<sup>8</sup> Cathode

**الکتروود کمکی**<sup>۱</sup>: الکتروودی که به عبور جریان از درون سلول کمک می‌کند. جریان بین الکتروود کار و الکتروود کمکی جریان می‌یابد و معمولاً هیچ رخداد قابل توجهی در سطح الکتروود کمکی (به عنوان مثال سیم پلاتین) رخ نمی‌دهد.

**الکتروود مرجع**<sup>۲</sup> (RE): الکتروودی که می‌تواند با وجود تغییر در شرایط آزمایش پتانسیل ثابتی داشته باشد؛ پتانسیل الکتروود کار نسبت به پتانسیل الکتروود مرجع سنجیده می‌شود.

**سلول الکتروشیمیایی**<sup>۳</sup>: ابزاری که می‌تواند با استفاده از واکنش‌های شیمیایی، انرژی الکتریکی تولید کند، یا با استفاده از انرژی الکتریکی به انجام واکنش‌های شیمیایی کمک کند. وقتی واکنش‌ها خودبه‌خودی انجام گیرد، سلول **گالوانیک**<sup>۴</sup>، و وقتی واکنش‌ها غیرخودبه‌خودی هستند، سلول **الکترولیتیک**<sup>۵</sup> است.

**کرونوآمپرومتری**<sup>۶</sup>: روش‌های الکتروشیمیایی که از یک گام پتانسیل استفاده می‌کنند و مقدار خروجی جریان را نسبت به زمان اندازه می‌گیرد.

**پتانسیل تعادلی**<sup>۷</sup>: پتانسیل الکتروود وقتی که همه فرآیندهای اکسایشی کاهش‌ی در تعادل هستند، تحت این شرایط، جریان خالص صفر است و پتانسیل الکتروود توسط رابطه نرنست<sup>۸</sup> (رابطه (2-2)) داده می‌شود.

<sup>1</sup> Auxiliary(Counter) Electrode

<sup>2</sup> Reference Electrode

<sup>3</sup> Electrochemical Cell

<sup>4</sup> Galvanic

<sup>5</sup> Electrolytic

<sup>6</sup> Chronoamperometry

<sup>7</sup> Equilibrium Potential

<sup>8</sup> Nernst

**فصل مشترک (بیوندگاه)<sup>1</sup>:** در یک سلول الکتروشیمیایی فصل مشترک مکانی است که دو فاز مجزا، با هم در تماس هستند: جامد - محلول (الکتروود - محلول)، دو مایع با غلظت و/یا ترکیب‌های متفاوت (الکتروود مرجع - محلول) و غیره.

**الکتروود هیدروژن نرمال/استاندارد<sup>2</sup>(NHE/SHE):** این الکتروود یک الکتروود مرجع است. همه پتانسیل‌های استاندارد نسبت به NHE سنجیده می‌شوند و بنابه تعریف، پتانسیل آن 0,000 V است.

**پتانسیل احیای استاندارد<sup>3</sup>(E<sup>0</sup>[نسبت به NHE]):** به صورت پتانسیل احیای نیم واکنش در الکتروود نسبت به NHE تعریف می‌شود؛ هر زوج اکسایشی - کاهش‌ی یک پتانسیل احیای استاندارد دارد.

## 4-2- روابط بنیادی

توانایی پیش بینی آنکه یک سیستم چگونه تحت شرایط معین رفتار می‌کند، بسیار مهم است و بنابراین آگاهی از روابط بنیادی کاملاً مفید است. یک فرآیند اکسایشی - کاهش‌ی ساده را در نظر می‌گیریم:



O گونه اکسیده، R گونه کاهش‌یافته و n تعداد الکترون‌ها در این واکنش است. فرض کنید E<sup>0</sup> پتانسیل انجام این واکنش از سمت چپ به راست باشد، آنگاه اگر فعالیت واکنش‌دهنده‌ها و محصولات برابر واحد باشد، E<sup>0</sup> را پتانسیل الکتروود استاندارد<sup>4</sup> یا پتانسیل استاندارد می‌نامند. حال اگر پتانسیل استاندارد مثبت باشد، واکنش در جهت رفت خود به خود است، چرا که تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG<sup>0</sup> = -FE<sup>0</sup>) منفی

<sup>1</sup> Interface(Junction)

<sup>2</sup> Normal / Standard Hydrogen Electrode

<sup>3</sup> Standard Reduction Potential

<sup>4</sup> Standard Electrode Potential



خواهد بود. پتانسیل استاندارد چند عنصر در جدول (1-2) داده شده است. این پتانسیل‌ها در دمای K 298/15، در فشار یک اتمسفر و نسبت به SHE اندازه‌گیری شده‌اند [41].

جدول (1-2): پتانسیل‌های استاندارد چند الکتروود استاندارد [41]

واکنش الکتروود	$E^0$ نسبت به SHE	$E^0$ نسبت به SCE
$Pt^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pt$	+1,18	+0,938
$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+0,3419	+0,0999
$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0,0000	-0,242
$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0,257	-0,499
$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0,28	-0,522
$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0,447	-0,689

زمانی که فعالیت‌ها الزاماً برابر یک نباشند، در دما و فشار دلخواه، پتانسیل واکنش از رابطه نرنست<sup>1</sup>

بدست می‌آید [42]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]} \quad (2-2)$$

که  $E^0$  پتانسیل استاندارد گونه‌های O و R بر حسب ولت، [R] و [O] غلظت حجمی گونه‌های مورد نظر بر حسب مول بر لیتر، R ثابت جهانی گازها، T دمای مطلق بر حسب کلوین، F ثابت فارادی و n تعداد الکترون‌های شرکت کننده در واکنش است.

اما اگر پتانسیل استاندارد منفی باشد، واکنش در جهت مستقیم خودبه‌خودی نیست و برای انجام در جهت موردنظر که نهایتاً به انباشت لایه منجر می‌شود، به انرژی نیازمند است. این انرژی از طریق اعمال اختلاف پتانسیل تامین می‌گردد. به عبارت دیگر اگر به طریقی اختلاف پتانسیل محلول اطراف الکتروود با

<sup>1</sup> Nernst

الکتروود را منفی‌تر از پتانسیل استاندارد تنظیم کنیم، آنگاه واکنش در جهت مستقیم انجام خواهد شد. به عنوان مثال با توجه به مقادیر جدول (1-2) برای محلول یون  $\text{Co}^{2+}$  که الکتروودی از جنس کبالت در آن قرار دارد، یون  $\text{Co}^{2+}$ ، در سطح الکتروود به صورت خود به خودی به  $\text{Co}$  تبدیل نمی‌شود، مگر آنکه پتانسیلی منفی‌تر از  $-0.28\text{V}$  بین الکتروود و محیط اطراف آن برقرار شود.

## 2-4-1- قانون فارادی<sup>1</sup> و محاسبه جرم و ضخامت لایه انبات شده

رساناهای الکترونی و یونی تفاوت‌های زیادی دارند. در فلزات جریان الکتریکی فقط توسط الکترون‌ها انتقال می‌یابد، اما در الکتروولیت‌ها جریان توسط یون‌ها انتقال داده می‌شود. ایده اصلی قانون فارادی این است که تعداد الکترون‌هایی که جریانی را در فلزات برقرار می‌کنند، باید با تعداد یون‌هایی که در فصل مشترک الکتروود- الکتروولیت اکسایش یا کاهش می‌یابند متناسب باشد. به عنوان مثال در یک الکتروود مسی واکنش احیا به صورت  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$  است. یعنی برای احیای یک یون  $\text{Cu}^{2+}$  به دو الکترون نیاز می‌باشد. از طرف دیگر در یک آند کلر، اکسایش کلر به صورت  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$  است. بنابراین به ازای هر آنیون، یک الکترون آزاد می‌شود. از آنجا که هر الکترون بار معینی با خود حمل می‌کند، می‌توان گفت در واکنشی شامل مقدار مشخصی از اجزای شیمیایی، مقدار معینی بار جا به جا می‌شود. پس در احیای یک مول  $\text{Cu}^{2+}$  (به تعداد عدد آووگادرو)، دو مول الکترون آزاد می‌شود. با توجه به کاربرد گسترده بار یک مول الکترون، آن را به عنوان ثابتی به نام ثابت فارادی تعریف می‌کنند که اندازه آن برابر  $96485/3$  کولن بر مول است.

مطابق قانون فارادی ارتباط بین بار کل،  $Q$  [کولن]، که از سلول می‌گذرد و مقدار محصول،  $N$  [مول]،

به فرم زیر است [37]:

<sup>1</sup> Faraday's Law

$$Q = nFN \quad (3-2)$$

که در آن  $F$  ثابت فارادی است و  $n$  تعداد الکترون‌هایی است که به ازای هر مول محصول جابه‌جا می‌شود. با اندازه‌گیری بار انتقال یافته در یک واکنش اکسایشی یا کاهش‌ی (مثلاً با انتگرال‌گیری لحظه‌ای از جریان عبوری)، و آگاهی از تعداد الکترون‌هایی که به ازای هر یون جابه‌جا می‌شوند، می‌توان تعداد مول ماده انباشت یا تجزیه شده و در نتیجه جرم انتقال یافته را تعیین نمود ( $m = NM$ ).

همچنین با توجه به رابطه جرم انتقال یافته با چگالی و حجم آن، می‌توان حجم انتقال یافته را

مشخص نمود:

$$V = \frac{MQ}{nF\rho} \quad (4-2)$$

که در آن  $M$  و  $\rho$  به ترتیب جرم مولی و چگالی ماده انتقال یافته هستند.

در نهایت اگر بتوان به طریقی (مثلاً با ماسک‌گذاری) مساحت ناحیه تحت واکنش ( $A$ ) را تعیین کرد،

می‌توان با استفاده از این رابطه ضخامت ناحیه انباشت یا تجزیه شده را تعیین کرد:

$$t = \frac{MQ}{nF\rho A} \quad (5-2)$$

## 5-2- انتقال جرم

همانطور که گفته شد، برقراری جریان در الکترولیت حاصل جابه‌جایی یون‌های موجود در مایع در اثر

اعمال میدان الکتریکی است. چنین میدانی را می‌توان با اعمال یک ولتاژ بین دو صفحه موازی که در یک

الکترولیت قرار دارند، به وجود آورد. تحت چنین شرایطی کاتیون‌های با بار مثبت به سمت کاتد و آنیون-

های با بار منفی در جهت معکوس به سمت آنند حرکت می‌کنند و چنانکه که گفته شد برقراری جریان در

یک الکترولیت همراه با انتقال جرم است.

در حال حاضر دو نظریه برای بحث در مورد انتقال جرم در الکترولیت‌ها وجود دارد [37]. نظریه «الکترولیت غلیظ نشده» که روشی مناسب برای برخورد با مسائل عملی ارائه می‌دهد، و نظریه «الکترولیت قوی» که بسیار پیچیده‌تر است و در اینجا بحث نخواهد شد.

در نظریه الکترولیت غلیظ نشده، انتقال جرم از طریق سه نوع جابه‌جایی در محلول صورت می‌گیرد:

مهاجرت<sup>1</sup>، پخش<sup>2</sup> و همرفت<sup>3</sup> [37].

مهاجرت، جابه‌جایی یون‌ها تحت تاثیر میدان الکتریکی است که در بالا توضیحاتی در مورد آن داده

شد. جریان یونی ذرات باردار نوع ز را به صورت زیر بیان می‌کنند:

$$N_j^{\text{mig}} = -Z_j F U_j C_j \nabla \phi \quad (6-2)$$

که در این رابطه  $N_j$  تعداد اکی‌والان یونی  $Z$  که از طریق مهاجرت از یک سطح مقطع مشخصی در واحد زمان عبور می‌کند،  $Z_j$  تعداد بارهای یون  $Z$ ،  $C_j$  غلظت یون  $Z$ ،  $U_j$  تحرک مطلق یون  $Z$  و  $\nabla \phi$  میدان الکتریکی است.

در انتقال جرم به طریق پخش، یون‌ها در اثر یک اختلاف غلظت در الکترولیت و از ناحیه غلیظ تر به

ناحیه رقیق تر حرکت می‌کنند و این حرکت در جهت کمینه کردن اختلاف غلظت صورت می‌گیرد.

جریان حاصل از پخش را جریان پخشی می‌نامند و توسط قانون فیک<sup>4</sup> بیان می‌شود:

$$N_j^{\text{diff}} = -D_j \nabla C_j \quad (7-2)$$

<sup>1</sup> Migration

<sup>2</sup> Diffusion

<sup>3</sup> Convection

<sup>4</sup> Fick's Law

که در آن  $N_j$  تعداد اکی‌والان یونی  $Z$  که از طریق پخش از یک سطح مقطع معین در واحد زمان عبور می‌کند،  $D_j$  ضریب پخش یونی  $Z$  و  $\nabla C_j$  شیب غلظت یون  $Z$  می‌باشند.

در جابه‌جایی از طریق همرفت، انتقال یون به الکتروود توسط یک حرکت فیزیکی کلی است. نیروی محرک اصلی برای همرفت یک انرژی مکانیکی خارجی در اثر هم خوردن یا شارش محلول یا چرخش یا لرزش الکتروود است. ممکن است همرفت به صورت طبیعی و در اثر گرادیان چگالی رخ دهد، اما در هر دو حالت معمولاً یون‌های مثبت و منفی به طور یکسان جابه‌جا می‌شوند و بنابراین در مورد یون  $Z$  می‌توان نوشت:

$$N_j^{\text{Conv}} = C_j V \quad (8-2)$$

که  $V$  سرعت جریان محلول است. بنابراین کل جابه‌جایی یون  $Z$  برابر با مجموع سه نوع جابه‌جایی بحث شده خواهد بود:

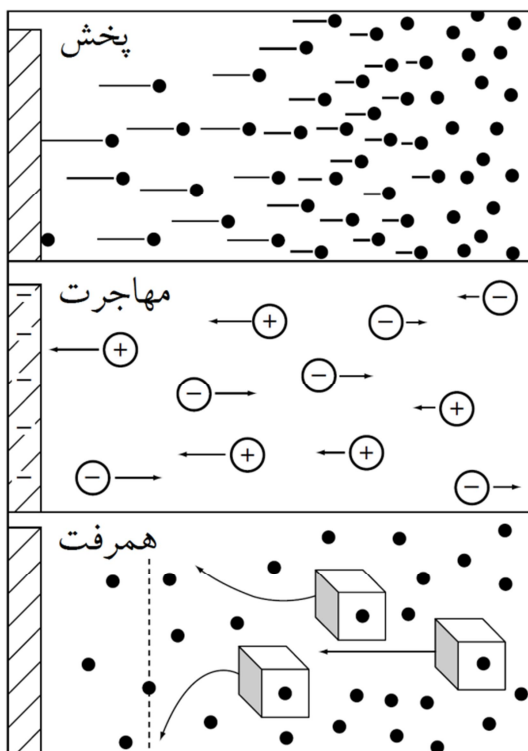
$$N_j = N_j^{\text{diff}} + N_j^{\text{migr}} + N_j^{\text{Conv}} \quad (9-2)$$

این معادله به معادله شار<sup>1</sup> معروف است. طرحواره‌ای از این سه مد انتقال جرم در شکل (2-2) نشان داده است.

پخش و همرفت اغلب در نزدیکی الکتروود کار رخ می‌دهند. ممکن است احیا و مصرف کاتیون‌ها در فصل مشترک فلز-الکتروولیت، سریعتر از جایگزینی آن‌ها از طریق مهاجرت باشد. در چنین شرایطی اگر هم‌خوردگی که عامل جریان همرفتی است، وجود نداشته باشد، در نواحی نزدیک الکتروود غلظت کاتیون کاهش می‌یابد و لذا شیب غلظتی حاصل موجب ایجاد جریان پخشی کاتیون‌ها به سمت الکتروود می‌شود.

<sup>1</sup> Flux Equation

به علاوه اختلاف غلظت در خود محلول و سطح الکتروود کار موجب اختلاف چگالی شده که به طور جزئی جریان همرفتی ایجاد می‌کند [37].



شکل (2-2): طرحواره‌ای از سه مد انتقال جرم [43]

لازم به ذکر است که در تمام فرآیندهای الکتروودی، هر سه نوع انتقال یاد شده فعال نمی‌شوند. به عنوان مثال وقتی که چگالی جریان کم باشد، هیچ گونه تخلیه یونی در اطراف الکتروود صورت نمی‌گیرد و لذا انتقال فقط از طریق مهاجرت صورت می‌پذیرد.

## 6-2- الکتروانباشت

در لایه‌نشانی به روش الکتروانباشت، محل کاهش یون‌های موجود در الکتروولیت، زیرلایه می‌باشد و با کاهش این یون‌ها، به تدریج لایه مورد نظر روی زیرلایه رشد پیدا می‌کند. الکتروولیت از نمک عناصر لایه

مورد انباشت، کمپلکس‌دهنده‌ها<sup>1</sup> و بافرها<sup>2</sup> که به کاهش فلز کمک می‌کنند، تشکیل شده است. دو پیکربندی برای سلول انباشت وجود دارد که عبارت از سلول دو الکترودی و سلول سه الکترودی می‌باشند. سلول دو الکترودی شامل کاتد و آند، و سلول سه الکترودی شامل الکتروودکار، الکتروود مرجع و الکتروود ثانویه است [37].

در سلول دو الکترودی زیرلایه در نقش کاتد، و در سلول سه الکترودی زیرلایه در نقش الکتروودکار قرار می‌گیرد. تفاوت سلول‌های دو و سه الکترودی، حضور الکتروود مرجع در سلول سه الکترودی است. به علت امکان کنترل دقیق‌تر میدان الکتریکی بین الکتروودکار و الکتروود مرجع در سلول سه الکترودی، در ادامه در مورد آن بیشتر بحث خواهیم کرد.

## 2-6-1 سلول سه الکترودی

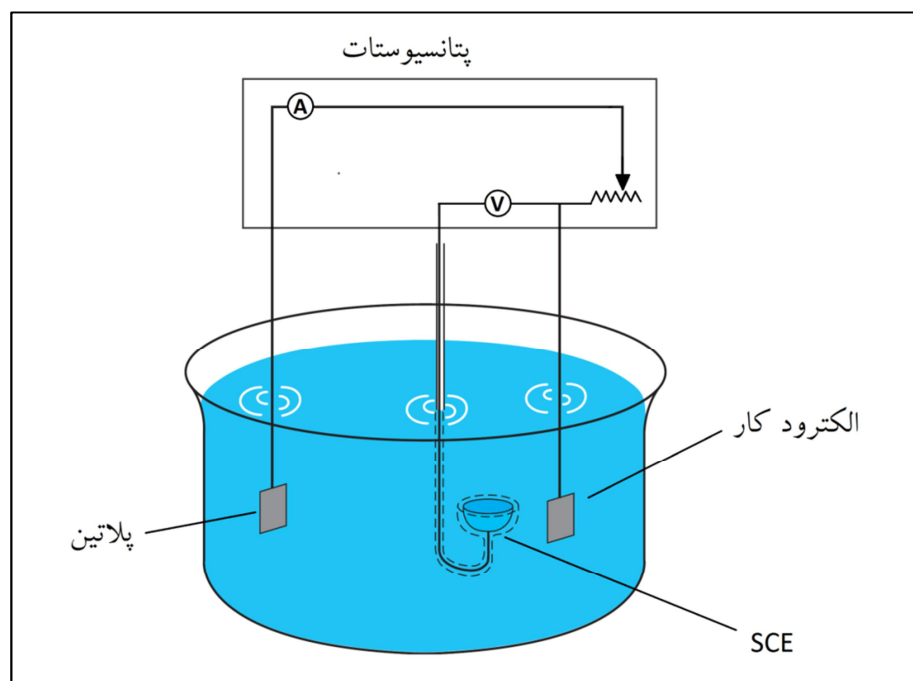
همانطور که در شکل (2-3) مشاهده می‌کنید، در این نوع پیکربندی، سه الکتروود کار، مرجع و ثانویه به نحوی در ظرف حاوی الکتروولیت قرار می‌گیرند که الکتروود مرجع بین الکتروود کار و ثانویه و در فاصله کمتر از الکتروود کار قرار می‌گیرد تا محصولات واکنش‌های انجام‌شده روی الکتروود ثانویه، تاثیر کمتری در فرآیند رشد داشته باشد. روی شکل می‌توان دید که جریان عبوری از مدار از الکتروودهای کار و ثانویه عبور می‌کند، ولی اختلاف پتانسیل بین الکتروود مرجع و الکتروود کار اندازه گرفته می‌شود. با استفاده از الکتروود مرجع می‌توان اختلاف پتانسیل الکتروودکار و نقطه‌ای دلخواه از الکتروولیت را برابر مقدار ثابتی تنظیم کرد. اختلاف پتانسیل بین الکتروودکار و ثانویه چنان تغییر می‌کند که این مقدار تأمین گردد.

الکتروودکار همان زیرلایه است که در بخش 2-2 در مورد آن توضیح داده شد. الکتروود ثانویه نیز که

<sup>1</sup> Complexant

<sup>2</sup> Buffer

بخشی از مدار عبور جریان است، نباید با الکترولیت واکنش شیمیایی دهد، بایستی رسانای خوبی باشد و با اعمال اختلاف پتانسیل تجزیه نشود تا ایجاد ناخالصی نکند. پلاتین انتخاب خوبی برای الکتروکاتود است و همه این خصوصیت‌ها را دارد. در مورد الکتروکاتود مرجع که کمی ناآشنا تر است، به‌طور جداگانه بحث می‌شود.



شکل (2-3): طرحواره‌ای از سلول سه الکترودی

## 2-1-1-6- الکتروکاتود مرجع

برای اندازه‌گیری پتانسیل یک الکتروکاتود همیشه لازم است که قبل از هر چیز از یک الکتروکاتود کمکی استفاده شود، زیرا ولت‌متر فقط قادر است اختلاف پتانسیل بین دو الکتروکاتود را نشان دهد. اندازه‌گیری پتانسیل مطلق یک الکتروکاتود تنها میسر نیست، مگر آنکه الکتروکاتود مرجعی برای اندازه‌گیری پتانسیل قرار داده شود. بنابراین ثابت ماندن پتانسیل این الکتروکاتود در شرایط گوناگون، اساسی‌ترین خصوصیت آن است. الکتروکاتودهای مرجع زیادی ساخته شده‌اند که بین آن‌ها می‌توان به الکتروکاتود استاندارد هیدروژن، الکتروکاتود

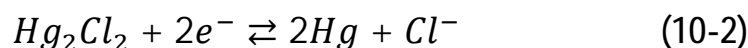


کالومل اشباع<sup>۱</sup>، الکتروود مرجع اکسید جیوه (II) اشاره کرد. محلول پرکننده و پتانسیل برخی از این الکترودهای مرجع نسبت به SHE در جدول (2-2) آورده شده است.

جدول (2-2): پتانسیل الکترودهای مرجع در حمام آبی و در دمای [44]298K

	پتانسیل نسبت به NHE	محلول پرکننده	نام الکتروود	الکتروود
Hg	+0,242	KCl اشباع	کالومل اشباع	Hg Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	+0,615	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> یا K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> با غلظت بیش از 1M	سولفات جیوه	Hg HgSO <sub>4</sub>
	+0,098	Ca(OH) <sub>2</sub> اشباع	اکسید جیوه(II)	Hg HgO
Ag	+0,222	KCl یا NaCl اشباع	نقره/ کلرید نقره	Ag AgCl
	+0,799	AgNO <sub>3</sub> با غلظت 0,1 یا 0,01 مولار	نقره/ کاتیون نقره	Ag Ag <sup>+</sup>

یکی از پرکاربردترین الکترودهای مرجع که در پژوهش حاضر نیز مورد استفاده قرار گرفته است، الکتروود کالومل اشباع است. شکل (2-4) طرحواره‌ای از این الکتروود را نشان می‌دهد. یک سیم پلاتین در جیوه که سطح آن با مخلوط Hg و Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (که به کالومل معروف است) پوشیده شده است، قرار داده می‌شود. روی سطح را کالومل محلول KCl اشباع پر می‌کند که حضور بلورهای حل نشده KCl در محلول، علامت اشباع بودن آن است. علت استفاده از KCl اشباع، پایدار و تکرار پذیر بودن پتانسیل الکتروود ساخته شده در مقدار +0,242V نسبت به SHE است. البته پایداری پتانسیل تا حدود زیادی به نگهداری مناسب بستگی دارد. از الکترودهای کالومل اشباع نشده به ندرت استفاده می‌شود، چرا که پتانسیل آن‌ها تابع غلظت KCl است و با گذشت زمان تغییر می‌کند. فرآیند اکسایش - کاهش حاکم به صورت زیر است [44]:



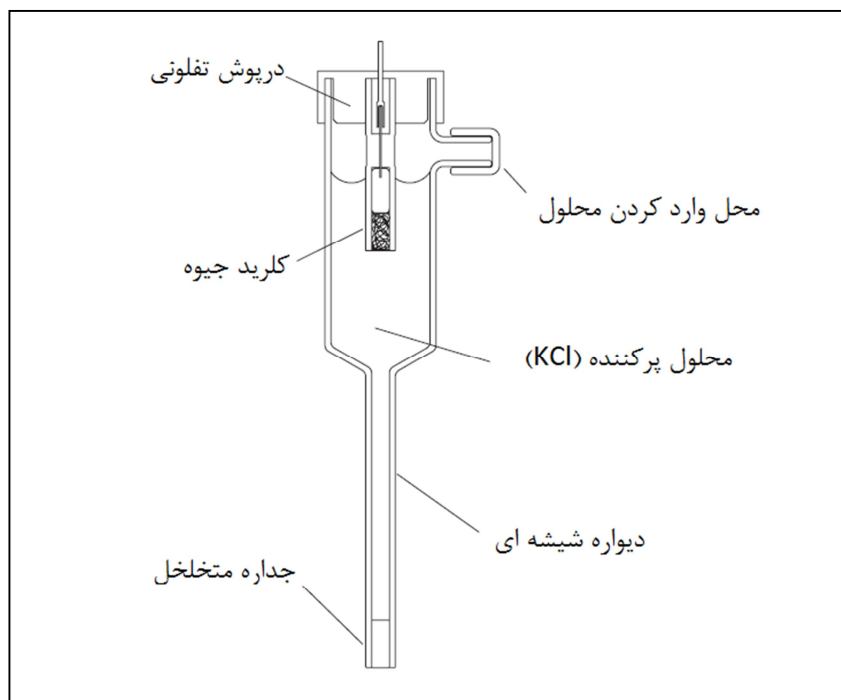
<sup>1</sup> Saturated Calomel Electrode

پتانسیل الکتروود مرجع کالومل که توسط غلظت کلرید در محلول پرکننده تعریف می‌شود، به صورت

زیر محاسبه می‌شود:

$$E_{Hg|Hg_2Cl_2} = E_{Hg|Hg_2Cl_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (11-2)$$

که در آن R ثابت جهانی گازها، T دمای مطلق، F ثابت فارادی و  $a_{Cl^-}$  غلظت یون کلر است.



شکل (4-2): طرحواره‌ای از الکتروود کالومل اشباع (SCE)

لازم به ذکر است که استفاده از این الکتروود در دماهای بالاتر از 70 درجه سانتیگراد پیشنهاد نمی‌شود.

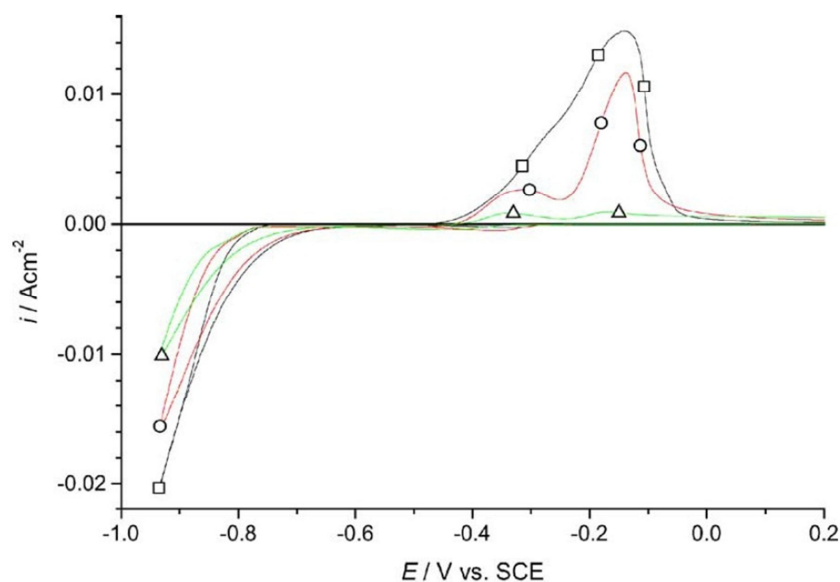
شود [44].

## 2-6-2- منحنی ولتامتری چرخه‌ای<sup>1</sup>

قبل از اجرای فرآیند رشد، باید از رفتار پتانسیودینامیک یون‌های موجود در الکتروولیت اطلاعاتی به-

<sup>1</sup> Cyclic Voltametry

دست آوریم. منحنی ولتامتری چرخه‌ای ابزارهای قدرتمند برای این کار است. در این تکنیک، با استفاده از دستگاه پتانسیوستات ولتاژ الکتروود کار (نسبت به الکتروود مرجع) بین دو مقدار  $E_1$  و  $E_2$  با آهنگ مشخصی به‌طور خطی جاروب می‌شود و جریان عبوری ثبت می‌گردد. وقتی ولتاژ به  $E_2$  رسید، جهت جاروب معکوس می‌شود و تا  $E_1$  ادامه می‌یابد و این روند به تعداد دلخواه تکرار می‌گردد. اگر  $E_1$  بزرگتر از  $E_2$  باشد، جاروب از  $E_1$  به سمت  $E_2$  کاتدی و از  $E_2$  به  $E_1$  آندی است. در جاروب کاتدی، معمولاً در سطح الکتروود کار کاهش رخ می‌دهد و در جاروب آندی در سطح آن اکسایش رخ می‌دهد. برای لایه‌هایی که به صورت تک ولتاژ رشد داده می‌شوند، عملاً جاروب کاتدی تمام اطلاعات لازم را در اختیار قرار می‌دهد، اما برای انباشت بس لایه‌ها که در بیش از یک ولتاژ رشد داده می‌شوند، جاروب آندی اهمیت زیادی دارد، چرا



شکل (2-5): نمونه‌ای از منحنی ولتامتری چرخه‌ای [45]

که ممکن است در محدوده انباشت یک عنصر، عنصر دیگر اکسایش یابد (تجزیه شود). در شکل (2-5) یک منحنی ولتامتری چرخه‌ای نوعی نشان داده شده است. تفسیر این منحنی‌ها در فصل چهارم مورد بررسی قرار می‌گیرد.

## 2-6-3- روش انباشت

با توجه به وابستگی ولتاژ و جریان به یکدیگر، دو روش برای انباشت وجود دارد. در هر یک از این روش‌ها یکی از دو متغیر ثابت فرض می‌شود و دیگری اندازه‌گیری می‌شود.

روش اول که به روش گالوانواستاتیک<sup>1</sup> معروف است، یک چگالی جریان ثابت اعمال شده و با تغییر ولتاژ در مقدار ثابتی حفظ می‌شود. گروه‌های زیادی با استفاده از این روش به رشد لایه‌های نازک پرداخته‌اند [48-46]، اما در این پژوهش روش دوم به کار گرفته شده است که در ادامه به آن می‌پردازیم

در روش دیگر که روش پتانسیوستاتیک<sup>2</sup> است، یک ولتاژ ثابت اعمال شده و جریان حاصله اندازه‌گیری می‌شود. این روش نیز توسط گروه‌های زیادی استفاده شده است [51-49]. در شکل (2-3) طرحواره‌ای از وسایل لازم برای اندازه‌گیری پتانسیوستاتیک آورده شده است. البته دستگاه پتانسیوستات قابلیت انباشت به روش گالوانواستاتیک را نیز دارد و مقاومت متغیر روی شکل ابزار کنترل جریان است. این دستگاه می‌تواند در زمان پاسخی در حد چند میکروثانیه، پتانسیل را با دقت  $\pm 1\text{mV}$  اندازه‌گیری کند.

با انتگرال‌گیری لحظه‌ای روی جریان اندازه‌گیری شده، می‌توان از مقدار بار انباشت شده آگاهی پیدا کرد. این انتگرال‌گیری توسط مداری که درون دستگاه پتانسیوستات است، انجام می‌شود. در نهایت با انتخاب مد کروئوکولومتری<sup>3</sup> (CHC) می‌توان مقدار بار لازم برای انباشت لایه مورد نظر را وارد نمود و دستگاه پتانسیوستات با اندازه‌گیری پیوسته بار، به محض آنکه بار عبوری به مقدار معین شده رسید، ولتاژ را قطع می‌کند.

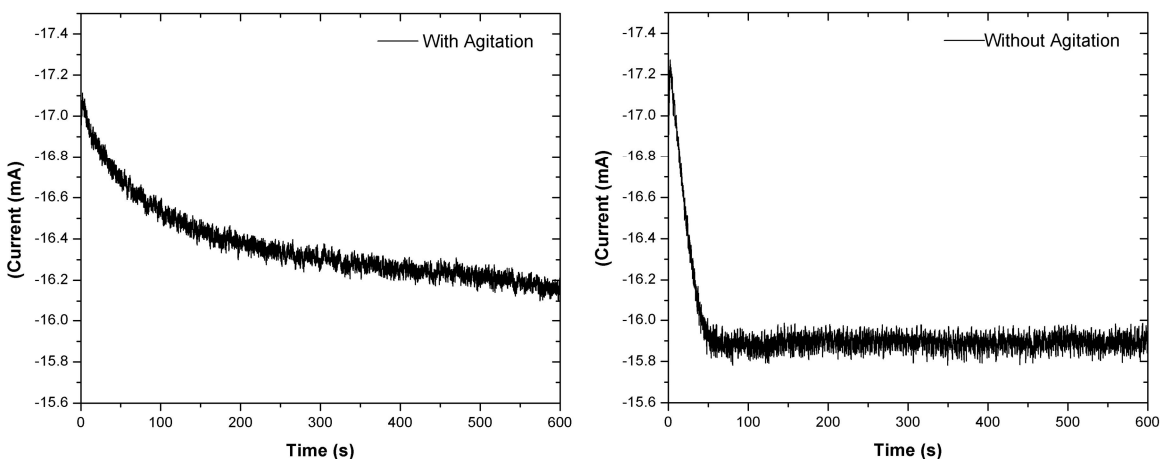
<sup>1</sup> Galvanostatic

<sup>2</sup> Potentiostatic

<sup>3</sup> Chronocoulometry

## 2-6-4- نمودار جریان - زمان

با انتخاب پتانسیل ثابت برای انباشت، جریان پیوسته ثابت نمی‌ماند. در شکل (2-6) دو نمودار نوعی جریان-زمان را مشاهده می‌کنید که در پروژه حاضر مورد بررسی قرار گرفته‌اند و از انباشت لایه‌ای در شرایط یکسان و در حضور و عدم حضور تلاطم در الکترولیت، تهیه شده است. در هر دو شکل دیده می‌شود که جریان در لحظات اول انباشت تغییر می‌کند و پس از عبور از یک بازه زمانی نسبتاً کوتاه به مقدار پایداری می‌رسد. بسته به نوع سیستم و شرایط انباشت، زمان رسیدن به حالت پایدار از کسری از ثانیه تا چندین ساعت تغییر می‌کند. در مورد این نمودار می‌توان گفت که قبل از رسیدن به شرایط پایدار، جمعیت یون‌های موجود در سطح الکتروود کار از جمعیت یون‌های احیا شونده بیشتر است. اما از آنجا که الکترولیت بدون تلاطم است، با گذشت زمان از جمعیت یون‌های موجود در سطح کاسته می‌شود و جریان به تدریج کاهش می‌یابد، ضمن اینکه بین سطح الکتروودکار و نواحی مجاور آن در الکترولیت اختلاف غلظتی ایجاد می‌گردد و شاری از یون‌های احیا شونده به سمت الکتروودکار روانه می‌شود. این شار، جریانی پخشی ایجاد می‌کند و از این زمان به بعد، مکانیزم انتقال جرم، فرآیند پخشی است که جریانی ثابت و پایدار روی نمودار را شامل می‌شود.



شکل (2-6): نمودار جریان - زمان برای دو لایه که در شرایط یکسان و در حضور و عدم حضور تلاطم انباشت شده‌اند.

در حالتی که تلاطم وجود داشته باشد، بخشی از جریان از همرفت یون‌ها ناشی می‌شود و اندازه جریان پایدار بزرگ‌تر است، اما زمان رسیدن به این جریان پایدار بیشتر خواهد بود. در فصل چهارم در این رابطه بیشتر بحث خواهد شد.

## 2-6-5- عوامل موثر بر لایه‌نشانی به روش الکتروانباشت

پارامترهای فیزیکی و شیمیایی مهمی وجود دارند که بر کیفیت لایه نازک تهیه شده به روش الکتروانباشت موثرند. نوع زیرلایه، غلظت یون‌های فلزی در الکترولیت یا به عبارت دیگر ترکیب الکترولیت، دما و pH الکترولیت، پتانسیل انباشت، چگالی جریان، شکل هندسی و فاصله بین الکترودها، مواد افزودنی و کمپلکس‌دهنده‌ها<sup>1</sup> و نیز نحوه تمیزکاری زیرلایه از این دسته پارامترها هستند که هر یک به نحوی خواص لایه انباشت شده مانند اندازه دانه‌ها، همواری، کرنش، ساختار و ترکیب لایه را تحت تاثیر قرار می‌دهند. بسته به هدف از لایه‌نشانی، باید پارامترهای مناسب انتخاب شوند. همانطور که در ابتدای این فصل بحث شد، زیرلایه به عنوان یکی از ارکان اصلی رشد، تاثیری عمیق بر توپوگرافی<sup>2</sup> و مورفولوژی<sup>3</sup> سطح دارد [36]. علاوه بر این، بسته به آنکه دنبال رشد بس‌لایه یا تک‌لایه هستیم، ترکیب الکترولیت بسیار متفاوت خواهد بود [52 و 53]. با توجه به آنکه در انباشت برخی ترکیبات، pH الکترولیت، ساختار لایه را به شدت تحت تاثیر قرار می‌دهد [54]، توانایی آن را داریم که با انباشت در الکترولیتی که pH معینی دارد، ساختار مورد نظر خود را به دست آوریم. pH الکترولیت مقیاسی از غلظت یون هیدروژن در الکترولیت است و توسط رابطه زیر تعیین می‌گردد [37]:

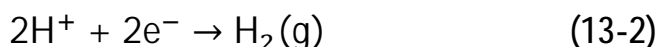
$$pH = -\log_{10}(H^+) \quad (12-2)$$

<sup>1</sup> Complexant

<sup>2</sup> Topography

<sup>3</sup> Morphology

با توجه به این رابطه، وقتی توسط اضافه کردن بافری به الکترولیت، pH الکترولیت کاهش یابد، غلظت یون هیدروژن افزایش می‌یابد. لذا جریان ناشی از کاهش این یون در سطح الکتروود کار افزایش می‌یابد و علاوه بر ایجاد خطا در محاسبات ضخامت توسط قانون فارادی، بر کیفیت لایه انباشت شده نیز تاثیر می‌گذارد. واکنش احیای هیدروژن به صورت زیر است:



بنابراین خطای محاسبات قانون فارادی بیشتر خواهد بود و لذا پارامتری به عنوان بهره جریان تعریف می‌گردد که برابر با نسبت مقدار واقعی به مقدار محاسبه شده می‌باشد. از آنجا که هرگز نمی‌توان از وقوع واکنش‌های مزاحم جلوگیری کرد، بهره جریان همواره کمتر از 100% است.

اعمال ولتاژ بین الکترودهای کار و ثانویه، یک میدان الکتریکی بین آنها ایجاد می‌کند که به یون‌های باردار موجود در الکترولیت نیروی الکتریکی وارد می‌کند. بنابراین تغییر اندازه این میدان توسط تغییر ولتاژ، و اصلاح شکل خطوط میدان با انتخاب شکل و فاصله مناسب برای الکترودها، عاملی تعیین کننده در یکنواختی انباشت لایه‌ها است.

اثر افزودنی‌های متفاوت نیز بر ساختار و مورفولوژی لایه مورد بررسی قرار گرفته است [55-57] که در نهایت با انتخاب مناسب همه عوامل، می‌توان تا حد امکان، مسیر رسیدن به هدف را کوتاه‌تر کرد.

## 2-7- روش‌های مشخصه‌یابی

بعد از رشد لایه‌های مورد نظر، مهمترین مسئله مشخصه‌یابی ساختاری، سطحی و مغناطیسی آنها می‌باشد. در این بخش، در ادامه در مورد برخی از ابزار مشخصه‌یابی مورد استفاده در این کار توضیحات مختصری آورده شده است.

2-7-1- پراش پرتو X<sup>1</sup> (XRD)

در سال 1919، هول<sup>2</sup> مقاله‌ای با عنوان «روش جدید آنالیز شیمیایی» ارائه داد که در آن اعلام کرده بود «... هر ماده بلوری الگویی دارد که همیشه ثابت است و در ترکیب مواد، هر ماده الگوی خودش را مستقل از بقیه می‌دهد.» بنابراین برای یک ماده خالص، الگوی پراش پرتو X، همانند اثر انگشت برای آن ماده است. تا کنون الگوی پراش بیش از 75000 ترکیب معدنی و آلی جمع‌آوری شده است و با استفاده از این پایگاه داده و با کمک روش جستجو/تطبیق می‌توان ترکیب هر ماده را مشخص نمود. مساحت زیر هر قله نیز به مقدار آن فاز در نمونه ارتباط دارد.

ساده‌ترین راه درک پراش پرتو X، توسط قانون براگ<sup>3</sup> داده شده است. ساده‌سازی انجام شده به صورت در نظر گرفتن صفحات بلوری، به صورت صفحاتی پیوسته است (شکل (2-7)). با این ساده‌سازی، بیشینه پرتو بازتابی زمانی اتفاق می‌افتد که داشته باشیم [58]:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (14-2)$$

مجموعه مکانیکی نگهدارنده نمونه، آشکارساز و ابزار مربوطه را گونیامتر<sup>4</sup> می‌نامند. پیکربندی براگ-برنتانو<sup>5</sup> در شکل (2-8) نشان داده شده است. در این پیکربندی فاصله نقطه کانونی پرتو X تا نمونه برابر فاصله نمونه تا آشکارساز است. اگر نگهدارنده نمونه و آشکارساز را با نسبت 1 به 2 جابه‌جا کنیم، پرتو بازتابی (پراشیده) روی دایره‌ای با شعاع ثابت کانونی خواهد بود که آشکارساز روی این دایره حرکت می‌کند [58].

<sup>1</sup> X-Ray Diffraction

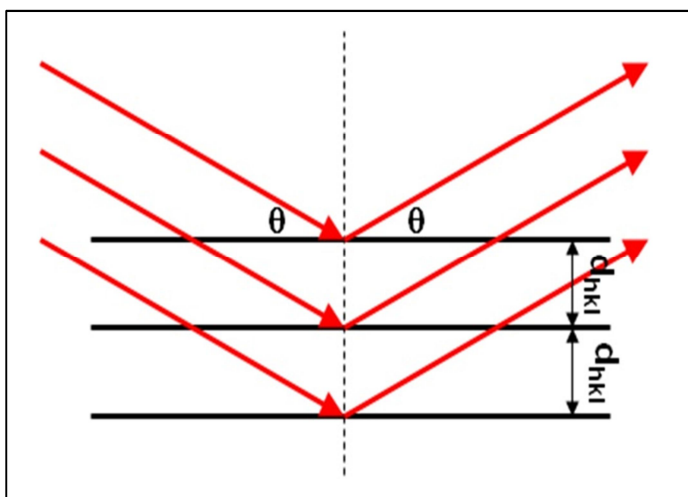
<sup>2</sup> A. W. Hull

<sup>3</sup> Bragg's Law

<sup>4</sup> Goniometer

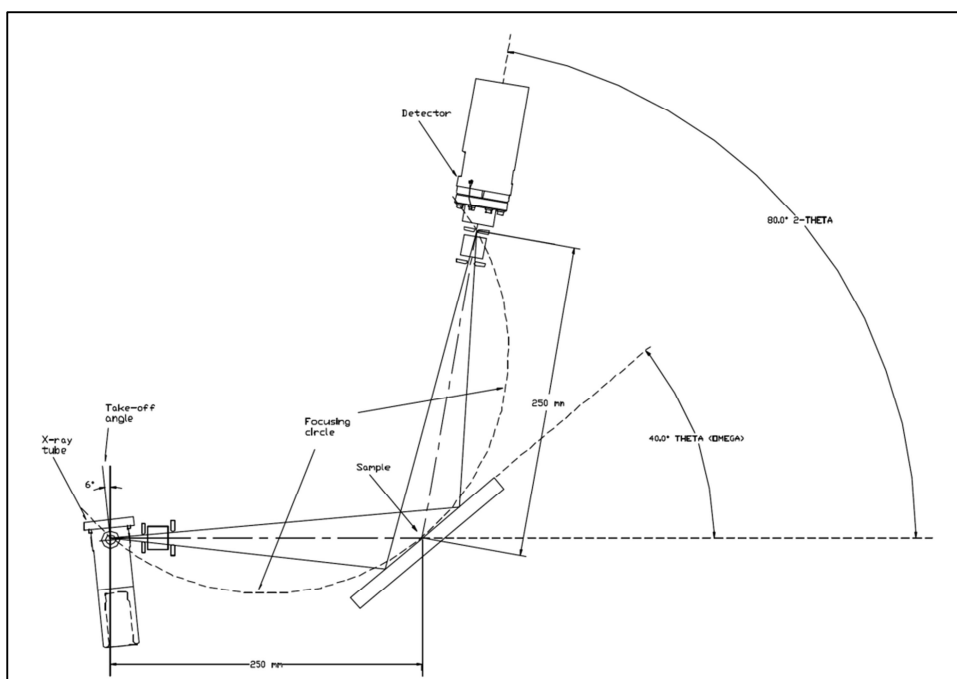
<sup>5</sup> Bragg-Brentano





شکل (7-2): چگونگی پراش پرتو X از صفحات بلوری با توجه به فرضیات براگ

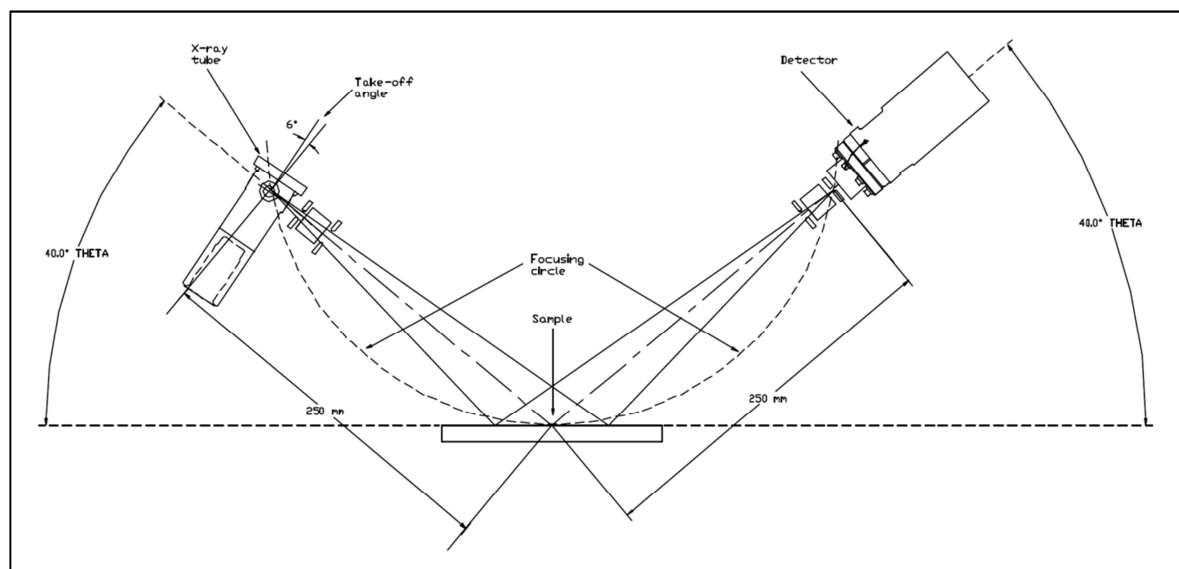
برای گونیامتر  $\theta:2\theta$ ، لامپ پرتو X<sup>۱</sup> ثابت است و نمونه با زاویه  $\theta$  و آشکارساز با زاویه  $2\theta$  جابه‌جا می‌شود و در زوایای  $\theta$ ی زیاد، امکان افتادن نمونه‌های کوچک یا غیرجامد از روی نگهدارنده وجود دارد (شکل (8-2)).



شکل (8-2): پیکربندی براگ-بنتانو،  $\theta:2\theta$

<sup>۱</sup> X-Ray Tube

برای گونیامتر  $\theta:\theta$ ، نمونه به صورت افقی ثابت است و لامپ پرتو X و آشکارساز هر دو با زوایای  $\theta$  یکسان جابه‌جا می‌شوند (شکل (9-2)).



شکل (9-2): پیکربندی براگ-بنتانو،  $\theta:\theta$

با استفاده از اندازه‌گیری‌های XRD پارامترهای ساختاری زیادی را می‌توان اندازه‌گیری کرد، از جمله

- تعیین عناصر ترکیبات بلوری ماده
- اندازه‌گیری اندازه دانه یک ماده بلوری
- تعیین تنش<sup>1</sup> در یک ماده بلوری
- اندازه‌گیری بافت<sup>2</sup> بلورشناسی، به عبارت دیگر اندازه‌گیری توزیع جهت‌گیری بلورک‌ها در یک ماده بس بلور

هر چه اندازه مجموعه ذرات پراکننده کوچکتر باشد، قله‌های پراش آن پهن‌تر هستند. این قله‌ها را می‌توان به صورت کمی تحلیل کرد و اندازه دانه‌ها را تعیین نمود. میکروتنش یا تنش داخلی درون دانه-

<sup>1</sup> Stress

<sup>2</sup> texture

ها که به طور میانگین در سراسر حجم پراکننده صفر است، جز پهن کردن قله، هیچ اثری روی موقعیت قله ندارد. بافت وقتی وجود دارد که جهت‌گیری محورهای بلوری دانه‌ها تصادفی نیست و نسبت به نمونه فیزیکی در یک یا چند جهت خاص است. به عنوان مثال، فلزات کندوپاش شده با ساختار مکعبی مرکز سطحی (fcc) معمولاً تمایل زیادی دارند که صفحات (111) تنگ پکیده موازی سطح آن‌ها قرار گیرد، چرا که سرعت رشد این صفحات کم است. لایه مس الکتروانباشت شده معمولاً خصوصیت مشابهی از خود نشان می‌دهد، اما بافت ضعیف‌تری دارد. بافت یک لایه برای خواص فیزیکی نظیر مغناطش یا کشسانی و همچنین برای رفتار «فرآیندی» مانند پاسخ به سونش، یا هسته بندی رشد برای لایه بعد اهمیت زیادی دارد و می‌تواند با تاثیر بر سرعت مهاجرت الکتريکی<sup>1</sup> طول عمر قطعات را تحت تاثیر قرار دهد [58].

## 2-7-2- میکروسکوپ الکترون روبشی<sup>2</sup> (SEM)

یکی از راه‌های بررسی کیفیت سطح و ساختار نمونه‌ها، استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی است. در میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (SEM) برای تشکیل تصویر، به جای نور از پرتوی الکترونی استفاده می‌شود. عبارت «روبشی» به حرکت پرتوی الکترونی روی سطح نمونه به منظور تشکیل یک تصویر سه بعدی اشاره می‌کند. نمونه‌های مورد بررسی باید رسانایی خوبی داشته باشند، در غیر اینصورت به علت کانونی بودن پرتوی الکترونی، در بزرگنمایی‌های بالا، بار الکتريکی در ناحیه‌ای از نمونه تجمع کرده (نمونه را شارژ می‌کنند) و باعث تاریک شدن تصویر حاصله می‌گردد. در مواردی که نمونه‌های رسانندگی مورد نظر را ندارند، باید قبل از قرار دادن آن‌ها در دستگاه، از مواد رسانا مانند طلا به‌عنوان روکش استفاده شود. استفاده از طلا دو علت عمده دارد. اولاً رسانندگی آن خوب است و الکترون‌ها می‌توانند آزادانه در سطح نمونه حرکت کنند و ثانیاً اکسید نمی‌شود و لذا رسانندگی آن تغییر نمی‌کند. اما

<sup>1</sup> Electromigration

<sup>2</sup> Scanning Electron Microscope

استفاده از مس برای روکش مناسب نیست، زیرا علی‌رغم آنکه مس رسانندگی بهتری نسبت به طلا دارد، اما در مجاورت هوا اکسید می‌شود و رسانندگی آن کاهش می‌یابد.

مکانیزم کار میکروسکوپ الکترونی روبشی بدین صورت است که پرتوی الکترونی از فیلمان (که در تفنگ الکترونی قرار دارد) به نمونه تابیده می‌شود. فیلمان حلقه تنگستنی است که به عنوان کاتد عمل می‌کند. ولتاژی به حلقه اعمال می‌شود و آن را گرم می‌کند. آند که نسبت به فیلمان در پتانسیل مثبت تری قرار دارد، نیروی جاذبه ای قوی به الکترون‌ها اعمال می‌کند. این نیرو باعث می‌شود الکترون‌ها به سمت آند شتاب بگیرند و به نمونه تابیده شوند. به این فیلمان‌ها، گسیلنده‌های ترمیونیکی<sup>1</sup> می‌گویند. از انواع دیگر فیلمان می‌توان به فیلمان‌های هگزابورید لانتانیم<sup>2</sup> و تفنگ‌های گسیل میدانی اشاره کرد. در تفنگ‌های گسیل میدانی، از میدان الکتریکی بالا (یا قرار دادن فیلمان در شیب پتانسیل الکتریکی بسیار زیاد) برای تولید پرتوی الکترونی استفاده می‌شود. میدان الکتریکی باید آنقدر زیاد باشد که بر تابع کار ماده فیلمان فائق آید. پرتوی حاصله توسط عدسی متمرکزکننده<sup>3</sup> متراکم می‌شود و عدسی شیئی<sup>4</sup> آن را به نقطه ای بسیار ریز روی نمونه تبدیل می‌کند. با تغییر ولتاژی که توسط ژنراتور روبش تولید می‌شود، به سیم‌پیچ‌های روبش<sup>5</sup> جریان داده می‌شود و میدانی مغناطیسی ایجاد می‌شود که پرتو را در جهت دلخواه منحرف می‌کند. طرحواره‌ای از این دستگاه در شکل (2-10) نشان داده شده است.

همه میکروسکوپ‌های الکترونی در خلاء بالا کار می‌کنند. علت این موضوع به جلوگیری از تخلیه الکتریکی (جرقه) در تفنگ الکترونی، و حرکت آزادانه الکترون‌ها در دستگاه می‌باشد. از طرف دیگر خلاء ضعیف عمر چشمه گسیل الکترون را کوتاه می‌کند و بنابراین صرف هزینه در تهیه پمپ‌های خلاء

<sup>1</sup> Thermionic

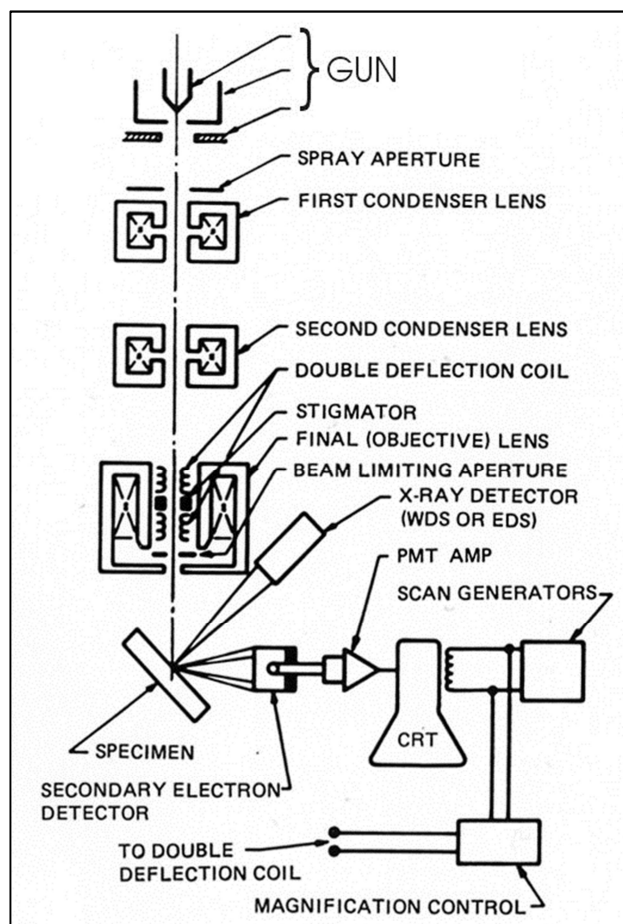
<sup>2</sup> Lanthanum Hexaboride filaments

<sup>3</sup> Condenser Lens

<sup>4</sup> Objective Lens

<sup>5</sup> Scan Coils

مناسب، معقول به نظر می‌آید و این عامل در کیفیت و قیمت یک دستگاه بسیار تعیین کننده است. سیستم‌هایی که از گسیل استفاده می‌کنند، به خلاء بسیار بالایی احتیاج دارند.

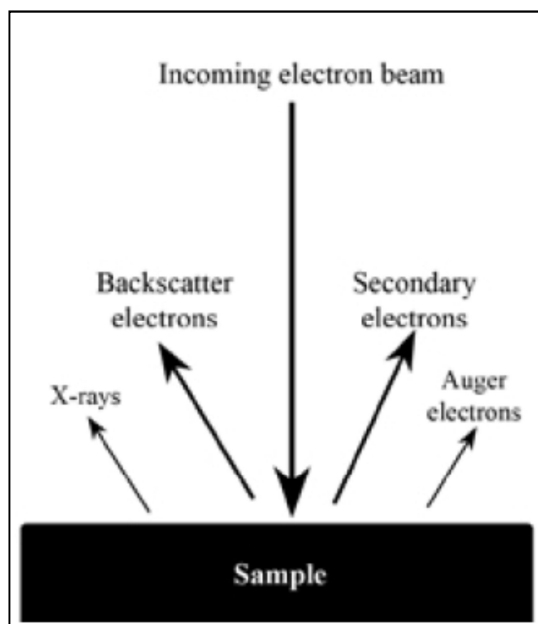


شکل (10-2): طرحواره‌ای از دستگاه SEM

وقتی پرتوی فرودی به نمونه برخورد می‌کند، تابش‌های گوناگونی ساطع می‌شوند. دو نوع الکترون که در تشکیل تصویر بیشترین اهمیت را دارند، الکترون‌های پراکنده برگشتی<sup>1</sup> و الکترون‌های ثانویه هستند. الکترون‌های پراکنده برگشتی از پرتوی فرودی ناشی می‌شوند و انرژی نسبتاً بالایی دارند، اما الکترون‌های ثانویه از سطح نمونه می‌آیند و انرژی نسبتاً کمی دارند. از انواع دیگر تابش‌های ایجاد شده،

<sup>1</sup> Backscatter

می‌توان به پرتو X و الکترون‌های اوژه<sup>1</sup> اشاره کرد. به دلیل اهمیت کمتر این تابش‌ها در تشکیل تصویر SEM، در شکل (2-11) با اندازه کوچکتری نشان داده شده‌اند.



شکل (2-11): طبقه بندی الکترون‌ها در SEM

با برخورد پرتوی الکترونی به نمونه، الکترون‌های ثانویه تولید می‌شوند. این الکترون‌ها توسط یک آشکارساز ثانویه جمع‌آوری و به ولتاژ تبدیل و سپس تقویت می‌شوند. ولتاژ تقویت شده معیاری از شدت نقطه نور است. تصویر از هزاران نقطه تشکیل شده است که شدت آن‌ها متفاوت است و این تصویر همان توپوگرافی نمونه است.

قدرت تفکیک میکروسکوپ الکترونی روبشی بسیار بالا است و در برخی از دستگاه‌های SEM به 1nm می‌رسد، اما اکثر دستگاه‌های موجود در کشور چنین قدرت تفکیکی ندارند و قدرت تفکیک نهایتاً تا 100nm است. ضریب بزرگنمایی SEM می‌تواند تا 500000 [برابر] باشد. در شکل (2-12) تصویری از دستگاه SEM مدل Hitachi S-4160 آورده شده است.

<sup>1</sup> Auger



شکل (۲-۱۲): دستگاه SEM مدل Hitachi S-4160

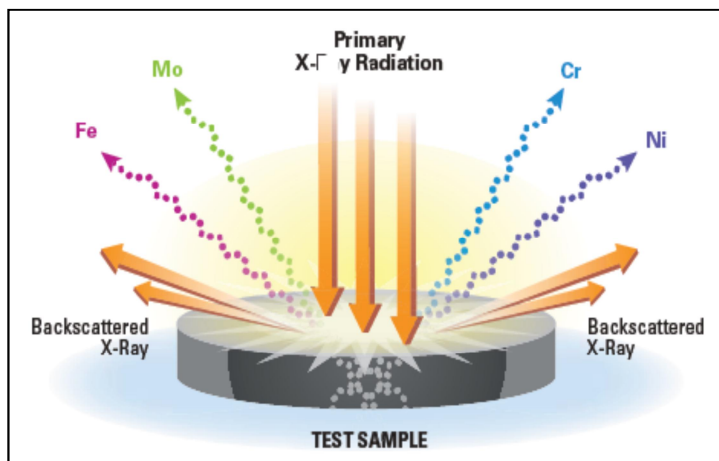
## ۲-۳-۷-۲ XRF<sup>۱</sup>

برای تعیین خلوص زیرلایه مورد استفاده در این کار از دستگاه XRF استفاده شد. برای فهم نحوه عملکرد دستگاه XRF درکی ابتدایی از ساختار اتم مورد نیاز است. هسته اتم از پروتون و نوترون تشکیل شده است، و الکترون‌ها حول هسته می‌چرخند. الکترون‌ها می‌توانند در مدارهای متفاوتی (که پوسته نامیده می‌شوند) باشند که آن‌ها به صورت K، L، M، N، O، P و ... برچسب گذاری می‌شوند.

الکترون‌های پوسته ی K کمترین انرژی را دارند؛ بنابراین بیشترین بستگی را به هسته دارند. الکترون‌های پوسته L، M و ... انرژی بیشتری دارند و بنابراین بستگی آن‌ها به هسته کمتر است. وقتی یک الکترون از پوسته بیرونی به پوسته داخلی می‌پرد (به عنوان مثال الکترونی از پوسته M یا N به پوسته L برود)، انرژی کمتری برای ماندن در مدار پایین تر احتیاج است و بنابراین مابقی انرژی می‌تواند به صورت یک پرتو X مشخص از اتم ساطع شود. این پرتوها، پرتوهایی هستند که توسط آشکارساز XRF

<sup>1</sup> X-Ray Fluorescence

تجزیه و تحلیل می‌شود. طرحواره‌ای از این فرآیندها در شکل‌های (2-13) و (2-14) نشان داده شده است.

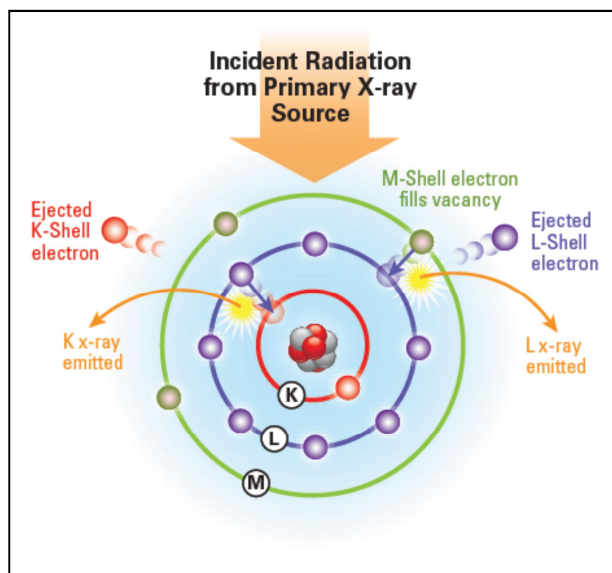


شکل (2-13): طرحواره‌ای از فرآیندهایی که در دستگاه XRF رخ می‌دهد.

پرتوهای گاما یا X با انرژی کافی می‌توانند الکترون‌های یک اتم را از مدار آن خارج کنند. این تابش برانگیزنده اولیه، توسط یک چشمه پرتو X (لوله پرتو X یا تابش‌هایی که از واپاشی طبیعی ایزوتوپ‌های رادیواکتیو ساطع می‌شوند) تولید می‌شود. در درون دستگاه، چشمه به نحوی قرار گرفته است که پرتو X برانگیزنده به نمونه بتابد اما به آشکارساز وارد نشود.

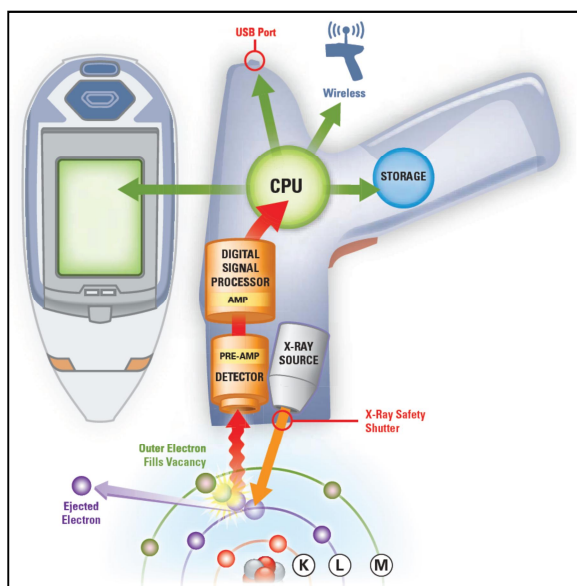
وقتی الکترونی از پوسته خود پس زده شود، پوسته خالی با الکترونی از پوسته دیگر اشغال می‌شود. به عنوان مثال وقتی الکترونی از پوسته K پس زده شود، الکترونی از پوسته L جای آن را می‌گیرد و یک جای خالی در پوسته L باقی می‌گذارد. به طور مشابه، جای خالی موجود در پوسته L با یک الکترون از پوسته M اشغال می‌شود و همزمان با آن پرتو X مشخصه پوسته L مربوط به عنصر ساطع می‌شود. این فرآیند تا پوسته‌های خارجی ادامه می‌یابد به صورتی که همزمان با تولید پرتو X پوسته K، پرتوهای X پوسته‌های L، M، N و ... نیز ساطع می‌شوند. هیچ الزامی وجود ندارد که اولین الکترون حتماً از پوسته K پس زده شود.





شکل (2-14): طرحواره‌ای از فرآیندهای حاکم بر گسیل پرتوی X در دستگاه XRF

هر عنصر جدول تناوبی یک طیف مشخصه پرتو X دارد که همانند اثر انگشت یکتا است. انرژی پرتو X یکتا با یک آشکارساز اندازه‌گیری می‌شود. این آشکارساز انرژی سیگنال ورودی را مشخص می‌کند و تعداد سیگنال‌های با یک انرژی معین را می‌شمارد. از آنجا که هر انرژی وجود عنصر معینی را نشان می‌دهد، کامپیوتر متصل به دستگاه، می‌تواند عناصر موجود در نمونه و غلظت آن‌ها را مشخص نماید. طرحواره‌ای از دستگاه XRF را در شکل (2-15) مشاهده می‌کنید.



شکل (2-15): طرحواره‌ای از دستگاه XRF

# فصل سوم

## الکتروانباشت لایه‌های نازک $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x$ با استفاده از سلول سه الکترودی

- پولیش مکانیکی و الکتروشیمیایی زیرلایه
- ماسک زنی و برقراری اتصال اهمی
- معرفی ترکیب الکترولیت‌های استفاده شده جهت انباشت
- پیکربندی سلول استفاده شده جهت انباشت
- نحوه تهیه منحنی ولتامتری چرخه‌ای
- نحوه انباشت یک لایه آلیاژی به روش الکتروانباشت

### 3-1- مقدمه

همانگونه که در فصل اول ذکر شد، در سال‌های اخیر، توجه محققان زیادی به خواص بس‌لایه‌ها، نانوساختارها و آلیاژهای مغناطیسی معطوف شده است. در این بین آلیاژهای مغناطیسی سهم عمده‌ای داشته و ترکیبات گوناگونی از آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است که از بین آن‌ها می‌توان به بررسی‌های انجام شده بر روی آلیاژهای  $\text{Ni-Co}$ ،  $[\text{62}]\text{Fe-Ni-Ag}$ ،  $[\text{61}]\text{Fe-Ag}$ ،  $[\text{60}]\text{Co-Ag}$ ،  $[\text{59}]\text{Co-Ni-Fe}$ ،  $[\text{63}]\text{Ag}$ ،  $[\text{64}]\text{Co-Cu}$ ،  $[\text{65}]\text{Fe-Ni-Cu}$ ،  $[\text{66}]\text{Fe-Co-Cu}$  و  $[\text{20}]\text{Cu-Fe}$  اشاره کرد. آلیاژ  $\text{Cu-Co}$  نیز یکی از این ساختارها می‌باشد و همانطور که ذکر شد، یکی از اولین بررسی‌ها روی این ترکیب در سال 1962 توسط نلر<sup>1</sup> و با استفاده از تبخیر حرارتی صورت گرفت [25]. در سال 1992، گروه برکوویتز<sup>2</sup> [3] و گروه ژیاو<sup>3</sup> [28] در آلیاژهای  $\text{Co-Cu}$ ی که توسط کندوپاش رشد داده بودند، اثر مغناطومقاومتی قابل

---

<sup>1</sup> Kneller

<sup>2</sup> Berkowitz

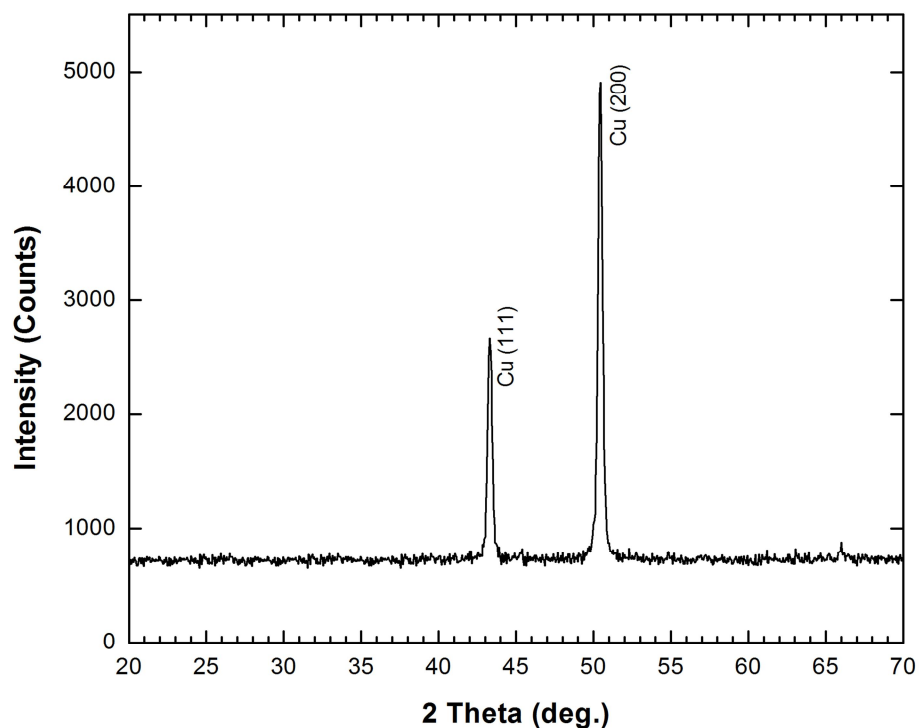
<sup>3</sup> Xiao

ملاحظه اندازه‌گیری کردند. از آن زمان به بعد لایه‌های نازک آلیاژی Co-Cu توسط تکنیک‌های متفاوتی از قبیل کندوپاش، انباشت بخار شیمیایی و تبخیر حرارتی رشد داده شدند [67-69] و به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفتند. اما یکی از متداول‌ترین روش‌های رشد لایه‌های آلیاژی Co-Cu، انباشت پتانسیوستاتیک آن از یک الکترولیت می‌باشد. در این روش، بعلت حضور یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Co}^{2+}$  در الکترولیت، می‌توان ترکیبات گوناگون با خصوصیات متفاوت به دست آورد. در این فصل روند آماده‌سازی زیرلایه‌ها، انجام آزمایشات رشد و ابزار لازم برای این فرآیند، مورد بررسی قرار می‌گیرد.

### 3-2- عملیات آماده‌سازی زیرلایه‌ها

برای رشد لایه‌های نازک مورد نظر، انتخاب و آماده‌سازی زیرلایه مناسب و تعیین ساختار و ترکیب آن اولین گام به‌شمار می‌آید. زیرلایه استفاده شده در این کار، ورقه مسی بس بلور با ضخامت 0/5 میلی‌متر است که با استفاده از دستگاه XRF، خلوص آن در حدود 99/9% تعیین گردید. الگوی پراش پرتو X که توسط دستگاه XRD مدل BrukerAXS با خط تابش  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) اندازه‌گیری شده، در شکل (3-1) نشان داده شده است. همانگونه که در این شکل دیده می‌شود، قله‌های پراش صفحات (111) و (200) غالب هستند و در این شکل مشهود می‌باشند. با استفاده از این الگو، ثابت شبکه زیرلایه برابر  $3,61 \text{ \AA}$  بدست می‌آید که دقیقاً با ثابت شبکه مس برابر می‌باشد. همچنین با استفاده از رابطه شرر اندازه دانه‌های زیرلایه برابر  $24,3$  نانومتر در جهت (111) و  $24,5$  نانومتر در جهت (200) تعیین گردید.

مس عنصری دیامغناطیس است که در جدول تناوبی عناصر با عدد اتمی 29، بین دو عنصر نیکل و روی قرار گرفته است. ساختار مس fcc است و ثابت شبکه آن  $3,61 \text{ \AA}$  می‌باشد. از آنجا که در الگوی پراش ثبت شده قله اضافی مشاهده نمی‌شود، خلوص زیرلایه به نوعی دوباره تأیید می‌شود.



شکل (3-1): الگوی پراش پرتو  $X$  زیرلایه مس.

از آنجا که عنصر مس در مجاورت هوا به سرعت اکسید می‌شود، پیش از لایه نشانی، به تمیزکاری و از بین بردن لایه اکسید ایجاد شده، نیاز می‌باشد. علاوه بر این همواری سطح زیرلایه نیز عاملی مؤثر در کیفیت لایه انباشت شده است. در قسمت بعد در مورد این عملیات جزئیات بیشتری آورده می‌شود.

### 3-2-1- پولیش مکانیکی زیرلایه

علاوه بر آنکه سطح زیرلایه از لایه‌ای اکسیدی پوشیده شده است، ناهمواری میکروسکوپی زیرلایه که با چشم غیرمسلح نیز قابل مشاهده است، ایجاب می‌کند که ابتدا سطح زیرلایه توسط سنباده هموار گردد. به این منظور، سطح زیرلایه طی سه مرحله و با استفاده از سنباده‌های استاندارد 600، 1200 و 1500 تا حد امکان هموار شد. عمل سنباده‌زنی نسبتاً وقت‌گیر است، اما پس از انجام این مرحله سطح زیرلایه کاملاً آینه‌ای می‌شود و همواری سطح زیرلایه بهبود می‌یابد، اما همچنان خش‌های کوچکی روی سطح زیرلایه وجود دارد که با انجام پولیش الکتروشیمیایی از بین می‌روند.

### 3-2-2- ماسک زنی و برقراری اتصال اهمی

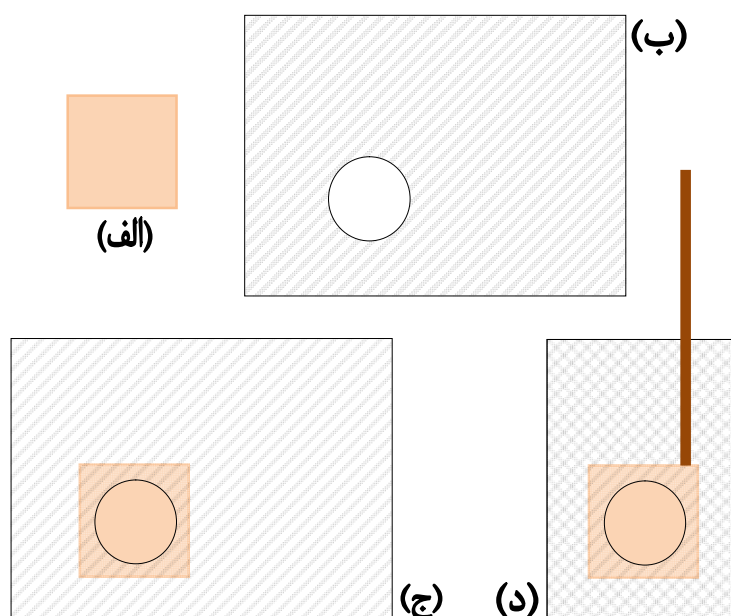
پس از اتمام عملیات پولیش و تمیزکاری، برای جلوگیری از تشکیل مجدد لایه اکسیدی و آلوده شدن زیرلایه، به منظور لایه‌نشانی، بایستی زیرلایه را فوراً به سلول الکتروشیمیایی منتقل نمود، لذا پیش از عملیات پولیش الکتروشیمیایی، باید عملیات ماسک‌زنی انجام شود.

علت انجام عملیات ماسک‌زنی این است که اگر مساحت ناحیه لایه‌نشانی را تحت کنترل قرار دهیم، با انتخاب بار مناسب می‌توان ضخامت‌های مورد نظر را به دست آوریم. زیرا ضخامت لایه نازک مورد نظر با استفاده از قانون فارادی کنترل می‌شود و همانطور که در فصل دوم گفته شد، بار انتقال یافته در فرآیند انباشت، معیاری از مقدار ماده انباشت شده (یون احیا شده) است. لذا اگر لایه انباشت شده روی زیرلایه کاملاً یکنواخت باشد، مقدار ماده انباشت شده، از طریق چگالی آن به حجم لایه ارتباط پیدا می‌کند.

علاوه بر این با توجه به آنکه روش رشد الکتروانباشت اصولاً بر پایه انتقال بار استوار است، باید اتصالی اهمی از نمونه به ناحیه بیرون الکترولیت برقرار کرد. به منظور ماسک‌زنی و برقراری اتصال اهمی از چسب شیشه‌ای مقاوم در برابر اسید به عنوان مناسب‌ترین گزینه استفاده گردید. برای کنار گذاشتن ایده‌های دیگر، می‌توان به عواملی مانند سرعت پایین ماسک‌زنی، اتصال اهمی ضعیف و عدم عایق‌بندی مناسب اشاره کرد.

7 سانتی‌متر از چسب را جدا کرده و با استفاده از یک شابلون و تیغ جراحی دایره‌ای به شعاع دلخواه از آن جدا کرده و روی زیرلایه چسبانده می‌شود. در اغلب ماسک‌های استفاده شده از دایره‌ای به شعاع 1/5 سانتی‌متر استفاده می‌شود. برای برقراری اتصال اهمی نیز از یک سیم ضخیم مسی استفاده کردیم که انتهای آن با چکش‌کاری به شکل ورقه در آورده شده بود. این سیم را پشت زیرلایه قرار داده و با برگرداندن قسمت اضافی چسب روی آن و قرار دادن سیم بین چسب و زیرلایه، اتصال بین زیرلایه و سیم

برقرار گردید. بدین ترتیب تنها قسمت‌های بدون ماسک در مجاورت الکترولیت و در معرض انباشت هستند و مساحت انباشت تحت کنترل قرار می‌گیرد. مراحل ذکر شده به ترتیب در شکل (2-3)-الف تا د نشان داده شده است.

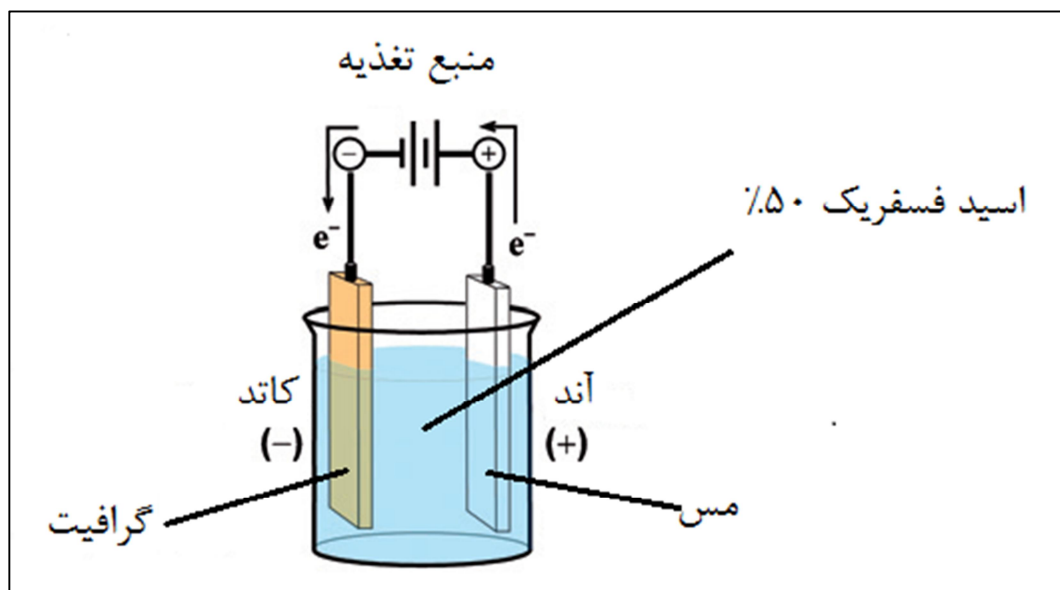


شکل (2-3): مراحل ماسک‌گذاری زیرلایه جهت انباشت.

### 3-2-3- پولیش الکتروشیمیایی زیرلایه مس

پس از ماسک‌زنی به منظور همواری بیشتر سطح زیرلایه، نیاز به عملیات پولیش الکتروشیمیایی می‌باشد. به این منظور سلولی الکتروشیمیایی ترتیب می‌دهیم که دو الکتروود داشته باشد. الکتروود اول زیرلایه و الکتروود دوم گرافیت است. این الکتروودها در محلول 50% اسید فسفریک در آب قرار می‌گیرند. البته به جای گرافیت از هر رسانای دیگری نیز می‌توان استفاده کرد، اما با توجه به آنکه گرافیت با محلول الکتروپولیش واکنش انجام نمی‌دهد و همچنین شستشوی آن پس از هر بار پولیش ساده‌تر است، گزینه‌ای مناسب می‌باشد.

مدار موردنظر بایستی به گونه‌ای بسته شود که زیرلایه در نقش آند و گرافیت در نقش کاتد باشد. بدین ترتیب اتم‌ها از سطح زیرلایه جدا شده و به گرافیت انتقال می‌یابند و سطح هموارتری حاصل می‌شود. طرحواره‌ای از این پیکربندی در شکل (3-3) نشان داده شده است. سپس با اعمال اختلاف پتانسیلی در حدود 2 ولت، مشاهده می‌شود که سطح زیرلایه پس از مدت کوتاهی شروع به براق شدن می‌کند. تخمین زمان لازم برای رسیدن به بهترین وضعیت پولیش کاملاً تجربی بوده و حدود 2 الی 3 دقیقه می‌باشد. با حصول بهترین وضعیت پولیش، الکترودی که زیرلایه به آن متصل است را از محلول الکتروپولیش خارج کرده، به ترتیب در محلول‌های اسید فسفریک 20% و اسید فسفریک 10%، هر کدام به مدت یک دقیقه قرار می‌دهیم و سپس آن را با آب مقطر می‌شوئیم. پس از شستشو الکترود را مجدداً به مدت یک دقیقه در محلول اسید سولفوریک 10% قرار داده و مجدداً با آب مقطر شسته می‌شود. در پایان زیرلایه توسط گاز نیتروژن خشک می‌شود و برای لایه‌نشانی در الکترولیت مربوطه قرار می‌گیرد. در هر مرحله باید دقت نمود که محلول به پشت الکترود نفوذ نکرده باشد، چرا که اتصال اهمی بین سیم مسی و زیرلایه را از بین می‌برد و عملیات لایه‌نشانی را با مشکل روبرو می‌سازد.



شکل (3-3): طرحواره‌ای از پیکربندی سلول پولیش الکتروشیمیایی.



### 3-3- سلول الکتروشیمیایی

یک سلول الکتروشیمیایی از طریق پیکربندی الکترودها و ترکیب الکترولیت مورد استفاده در آن توصیف می‌شود. در زیر این دو بخش را به طور جزئی‌تر مورد بررسی قرار می‌دهیم.

#### 3-3-1- الکترولیت‌های استفاده شده

برای بررسی اثرات تغییر ولتاژ انباشت، ترکیب حمام، تلاطم، pH و افزودنی سدیم ساخارین الکترولیت‌های متفاوتی تهیه گردید. البته بین این الکترولیت‌ها، چندین الکترولیت به‌منظور کمک به بررسی رفتار پتانسیودینامیک الکترولیت‌های انباشت تهیه شدند. نکته قابل توجه آن است که علیرغم آنکه با گذشت زمان در ترکیب الکترولیت‌ها تغییر ماکروسکوپی محسوسی دیده نمی‌شود، سعی بر آن شد که بلافاصله پس از تهیه الکترولیت‌ها عملیات مورد نظر انجام شود تا از تاثیرات پیش‌بینی نشده گذشت زمان بر الکترولیت‌ها جلوگیری شود. علاوه بر این، پس از هر مرحله لایه‌نشانی، این الکترولیت‌ها توسط یک همزن مغناطیسی هم زده شدند تا برای انجام فرآیند بعدی، از یکنواختی غلظت و چگالی آن‌ها اطمینان حاصل شود. pH هر محلول نیز با استفاده از pH متر مدل  $\Omega$ -Metrohm(827 pH Lab) اندازه‌گیری شد.

با نگهداری مناسب از این الکترولیت‌ها، می‌توان چندین مرتبه از آن‌ها استفاده کرد. با توجه به مساحت لایه‌نشانی موردنظر، برای رشد لایه نازکی با ضخامت  $2\mu\text{m}$ ، بایستی جرمی از مرتبه یک میلی‌گرم از الکترولیت روی زیرلایه انباشت شود، بنابراین اگر از یک الکترولیت به دفعات محدودی استفاده شود، عملاً با تقریب خوبی ترکیب الکترولیت بدون تغییر می‌ماند، چرا که جرم یون‌های موجود در الکترولیت از مرتبه 10 گرم است.

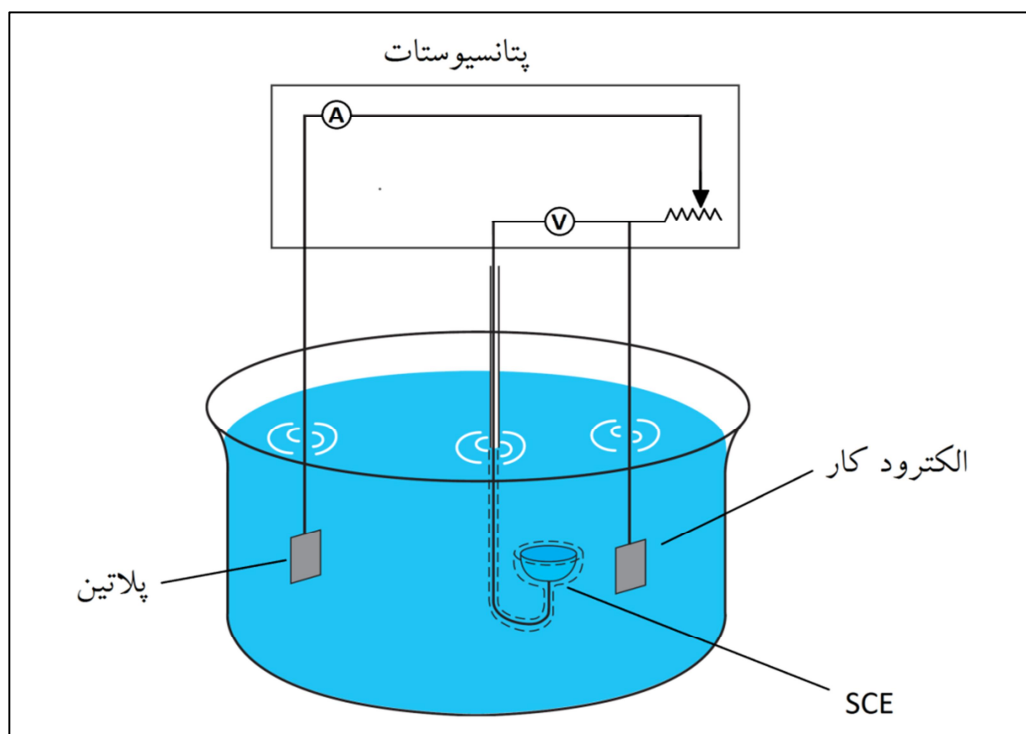
همه این الکترولیت‌ها با استفاده از سولفات مس پنج آبه، سولفات کبالت هفت آبه، تری‌سیترات سدیم

دو آبه، اسید بوریک، سدیم ساخارین و آب مقطر یون‌زدایی شده تهیه شدند. استفاده از آب مقطر یون‌زدایی شده، اهمیت زیادی دارد، زیرا که در برخی از فرآیندها، اگر یون‌های مزاحم درون محلول وجود داشته باشند، خطای زیادی ایجاد می‌کنند. این خطا ناشی از احیای یون‌های موجود در آب است. سولفات مس، ظاهری پودری و آبی رنگ دارد و با حل کردن آن در آب مقطر، محلولی آبی رنگ به دست می‌آید، با اضافه کردن تری‌سیترات سدیم به عنوان کمپلکس‌دهنده، رنگ محلول حاصله پررنگ‌تر می‌شود. سولفات کبالت نیز پودری قرمز رنگ است که با انحلال در آب، محلولی آلبالویی رنگ تشکیل می‌دهد و اضافه کردن تری‌سیترات سدیم بر آن نیز، باعث پررنگ‌تر شدن محلول می‌شود. ترکیب این دو محلول که الکترولیت‌های استفاده شده را تشکیل می‌دهد، ارغوانی رنگ است و با توجه به نسبت غلظت یون‌های مس و کبالت، به رنگ بنفش یا ارغوانی میل می‌کند.

### 3-3-2- پیکربندی سلول

به همان دلایلی که قبلاً ذکر کردیم، برای انباشت لایه‌های مورد نظر از سلول سه الکترودی استفاده کرده‌ایم. الکترودهای استفاده شده برای الکتروانباشت لایه‌های مورد نظر عبارت از الکتروود کار، الکتروود ثانویه و الکتروود مرجع بودند. الکتروود کار همان زیرلایه‌ای است که لایه‌نشانی روی آن انجام می‌شود. الکتروود ثانویه، ورقه پلاتینی با ابعاد 3 در 3 سانتی‌متر است. علت انتخاب پلاتین بی‌اثر بودن آن در واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌باشد. به عبارت دیگر پلاتین جریان الکتریکی لازم را برای انجام واکنش الکتروشیمیایی تأمین می‌کند و نیز اکسید نمی‌شود و بدین ترتیب در لایه انباشت شده یا الکترولیت ناخالصی ای وارد نمی‌کند. الکتروود مرجع مورد استفاده نیز الکتروود کالومل اشباع (SCE) است که پتانسیل آن نسبت الکتروود هیدروژن استاندارد (SHE) برابر  $+0.242$  ولت است.

در شکل (4-3) طرحواره‌ای از ترتیب قرارگیری این الکترودها نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود، الکتروود مرجع بین دو الکتروود دیگر قرار می‌گیرد، به طوری که فاصله آن از الکتروود کار کمتر است. با نگاه دقیق‌تر به شکل (4-3) می‌توان دید که جریانی از الکتروود مرجع عبور نمی‌کند و از این الکتروود، به علت ثابت بودن پتانسیل آن، فقط در جهت سنجش پتانسیل استفاده می‌شود، از این رو این الکتروود را نزدیک الکتروود کار قرار می‌دهیم تا افت پتانسیل ناشی از مقاومت محلول کمتر شود. در واقع از الکتروود مرجع برای تعیین ناحیه‌ای استفاده می‌کنیم که می‌خواهیم با سطح الکتروود کار اختلاف پتانسیل مشخصی داشته باشد. به عنوان مثال اگر الکتروود مرجع را در یک سانتی‌متری الکتروود کار قرار دهیم و اختلاف پتانسیل را برابر  $V$  انتخاب کنیم، مشخص شده است که اختلاف پتانسیل بین الکتروود ثانویه و الکتروود کار به نحوی تغییر کند که اختلاف پتانسیل بین الکتروودهای کار و مرجع برابر  $V$  گردد [37].



شکل (4-3): طرحواره‌ای از سلول سه الکترودی استفاده شده.

شکل هندسی الکتروود ثانویه در یکنواختی لایه انباشت شده مؤثر است، زیرا می‌تواند میدان الکتریکی بین این الکتروود و الکتروود کار را تحت تاثیر قرار دهد و بنابراین یون‌های موجود در الکتروولیت تحت اثر این میدان در جهات خاصی بیشتر حرکت می‌کنند و انباشت می‌شوند. خطوط میدان به سمت لبه زیرلایه انحراف دارد و بنابراین ضخامت لایه انباشت شده در لبه‌ها نسبت به وسط بیشتر خواهد بود.

لازم به ذکر است که با توجه به هدف لایه‌نشانی (انباشت بس‌لایه یا آلیاژ)، فاصله الکتروودها متفاوت خواهد بود. در این پژوهش، در همه آزمایشات، فاصله الکتروودکار و ثانویه برابر 4 سانتی‌متر انتخاب شد و الکتروود مرجع در فاصله یک سانتی‌متری از الکتروودکار و بین دو الکتروود دیگر قرار گرفت.

این الکتروودها با استفاده از چند گیره در ظرفی شیشه‌ای قرار می‌گیرند و مجموعه روی همزنی مغناطیسی قرار داده می‌شود تا در صورت نیاز از آن استفاده شود. کنترل دمای الکتروولیت نیز از طریق دماسنج همزن صورت می‌گیرد که با استفاده از یک صفحه دغ<sup>1</sup> قابلیت ثابت نگاه داشتن دما را فراهم می‌کند.

### 3-4- منحنی ولتامتری چرخه‌ای

قبل از انجام لایه‌نشانی باید به طریقی از رفتار پتانسیودینامیکی یون‌های موجود در الکتروولیت آگاهی پیدا کنیم. بدین منظور از منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV) استفاده می‌کنیم. منحنی ولتامتری چرخه‌ای، منحنی تغییرات جریان برحسب اختلاف پتانسیل است. در واقع دستگاه پتانسیوستات با جاروب اختلاف پتانسیل بین دو نقطه مشخص و با گام‌های معین، جریان الکتریکی را در هر مرحله ثبت می‌کند و

<sup>1</sup> Hot Plate

در نهایت با انتقال داده‌ها به کامپیوتر متصل به آن، نموداری از تغییرات جریان برحسب اختلاف پتانسیل را رسم می‌کند. با استفاده از این نمودار این امکان فراهم می‌شود که در مورد بازه پتانسیل فعالیت هر یک از یون‌های موجود در الکترولیت اطلاعاتی به دست آورد و بدین ترتیب با انتخاب مناسب پارامترها، انباشت را به سمت دلخواه سوق داده و وقوع واکنش‌های مزاحم را کمینه کرد. بنابراین برای آنکه امکان تحلیل داده‌ها وجود داشته باشد، ابتدا باید رفتار پتانسیودینامیکی هر یک از یون‌های موجود را به صورت جداگانه بررسی نموده و در نهایت رفتار مجموع آن‌ها تحلیل شود.

در این راه با استفاده از محلول‌های گوناگون، منحنی ولتامتری چرخه‌ای تهیه شد که بحث در مورد آن‌ها را به فصل بعد موکول می‌کنیم. در تهیه همه این منحنی‌ها سرعت جاروب برابر  $20 \text{ mVs}^{-1}$  انتخاب شد. برای داشتن چنین سرعت جاروبی، گام پتانسیل انتخابی برابر  $1 \text{ mV}$  و گام زمان برابر  $0/05$  ثانیه بود.

از آنجا که انباشت آلیاژ به صورت تک ولتاژی انجام می‌شود، عملاً بخش روبش کاتدی منحنی ولتامتری چرخه‌ای اطلاعات لازم را به‌طور کامل در اختیار می‌دهد، بنابراین در نمودارهای ارائه شده تنها قسمت روبش کاتدی آورده شده است. با این اوصاف امکان استفاده از تکنیک  $LSV^1$  نیز وجود دارد که در آن دستگاه پتانسیوستات از پتانسیل اولیه شروع می‌کند و با جاروب بازه موردنظر و رسیدن به پتانسیل ثانویه متوقف می‌شود. اما برای آنکه امکان استفاده از داده‌های بدست آمده در تهیه لایه‌های بس‌لایه‌ای وجود داشته باشد، از تکنیک CV استفاده شد.

### 3-5- الکتروانباشت لایه‌های نازک آلیاژی $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x$

در این پروژه به منظور رشد لایه‌های نازک آلیاژی از الکتروانباشت تک حمامی استفاده گردید و روش

<sup>1</sup> Linear Sweep Voltametry

لایه‌نشانی، رشد تحت پتانسیل ثابت و تکنیک انجام آن کروئوکولومتری<sup>1</sup> (CHC) بود. در این تکنیک با اعمال پتانسیل ثابت (بین الکتروود کار و الکتروود مرجع) و اندازه‌گیری جریان و محاسبه بار انتقال یافته، میزان ماده انباشت شده تحت کنترل قرار می‌گیرد. لازم به ذکر است لایه‌هایی که با پتانسیل ثابت انباشت می‌شوند نسبت به روش‌های دیگر همواری بیشتری دارند.

برای انجام عملیات انباشت از دستگاه پتانسیوستات شرکت بهپژوه مدل 2063+ استفاده شد که تصویری از آن در شکل (5-3) نشان داده شده است. همانطور که در این تصویر دیده می‌شود، دستگاه پتانسیوستات به کامپیوتری متصل است که هم کنترل پتانسیوستات را به عهده دارد و هم داده‌های اندازه‌گیری شده توسط آن را دریافت و توسط نرم‌افزار مربوطه (BHP2063 Ver.7.00) تحلیل می‌شود. این دستگاه می‌تواند هم خروجی دو الکترودی (آند و کاتد) و هم خروجی سه الکترودی را (الکترودهای کار، مرجع و ثانویه) پشتیبانی کند و همانطور که اشاره شد در این پژوهش از سیستم سه الکترودی استفاده شده است.



شکل (5-3): دستگاه پتانسیوستات شرکت بهپژوه مدل 2063+ آزمایشگاه رشد بلور.

<sup>1</sup> Chronocoulometry

برای کنترل ضخامت لایه‌ها باید مقدار بار انتقال یابنده را تنظیم کنیم. دیدیم که برای ارتباط بین بار انتقال یافته و ضخامت لایه، به جرم اتمی، چگالی لایه و مساحت ماسک احتیاج داریم. جرم اتمی مس و کبالت به ترتیب برابر  $63/55\text{g}$  و  $58/93\text{g}$  و چگالی آن‌ها به ترتیب برابر  $8/96\text{ gr cm}^{-3}$  و  $8/85\text{ gr cm}^{-3}$  است. مساحت ماسک استفاده شده در اکثر آزمایشات نیز برابر  $1/8\text{ cm}^2$  است. در نهایت با در نظر گرفتن اینکه در کاهش هر یون به فلز خالص، دو الکترون جابه‌جا می‌شود، می‌توان مقدار بار لازم برای انباشت لایه‌ای با ضخامت دلخواه را بدست آورد. در جدول (1-3) مقدار بار لازم برای انباشت ضخامت دلخواه گزارش شده است که در محاسبه همه آن‌ها ثابت فارادی برابر  $96485/3$  کولن بر مول در نظر گرفته شده است.

جدول (1-3): مقدار بار لازم برای انباشت لایه‌ای به مساحت  $1/8\text{ cm}^2$  بر حسب ضخامت لایه.

ضخامت لایه (nm)	100	200	500	1000	2000	5000
مقدار بار لازم (mC)	507,8	1015,7	2539,3	5078,5	10157	25392,6

### 3-6- نتیجه‌گیری

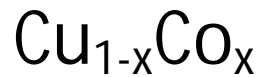
در این فصل روند تمیزکاری و لزوم اجرای هر مرحله، عملیات ماسک‌گذاری و فرآیند رشد به طور کامل مورد بررسی قرار گرفت. ساختار زیرلایه، هموار بودن آن و عدم تشکیل اکسیدهای نارسانا در سطح آن عاملی حیاتی در کیفیت لایه‌ها است. لایه‌هایی با استفاده از ترکیبات مختلفی تهیه شدند و همانگونه که گفته شد برای رشد این لایه‌ها از روش پتانسیوستاتیک و مد خاص کرونوکولومتری استفاده گردید که در آن بار انتقال یافته معیاری برای کنترل انتقال جرم است.

در فصل بعد رفتار پتانسیودینامیکی و مشخصه‌یابی ساختاری، سطحی و مغناطیسی لایه‌های رشد

داده شده را به طور مفصل مورد بررسی قرار می‌دهیم.

# فصل چهارم

## مشخصه‌یابی لایه‌های آلیاژی



- بررسی رفتار پتانسیودینامیکی الکتروولیت‌ها
- بررسی اثر تغییر ولتاژ انباشت بر ترکیب لایه انباشت شده
- بررسی اثر ترکیب الکتروولیت بر ترکیب لایه انباشت شده
- بررسی اثر هم‌خوردگی الکتروولیت به هنگام انباشت بر ترکیب لایه انباشت شده
- بررسی اثر زیرلایه و تغییر ترکیب بر خواص مغناطیسی لایه انباشت شده
- بررسی افزودنی سدیم ساخارین بر مورفولوژی سطح آلیاژهای Co-Cu



#### 4-1- مقدمه

همانگونه که در فصل‌های گذشته اشاره کردیم، تهیه منحنی‌های ولتاژمتری چرخه‌ای یکی از اساسی‌ترین مراحل پیش از عملیات رشد توسط روش الکتروانباشت است، زیرا رفتار پتانسیودینامیکی یون‌های موجود در الکترولیت تا حدود زیادی تعیین کننده پارامترهای رشد است. در این فصل پس از بررسی رفتار پتانسیودینامیکی اجزای تشکیل‌دهنده الکترولیت‌ها به طور مجزا و در حالت ترکیبی، به بررسی توپوگرافی و مورفولوژی سطح لایه‌های انباشت شده می‌پردازیم و تاثیر عواملی همچون تلاطم، ولتاژ انباشت، ترکیب الکترولیت و افزودنی سدیم ساخارین را مورد مطالعه قرار می‌دهیم.

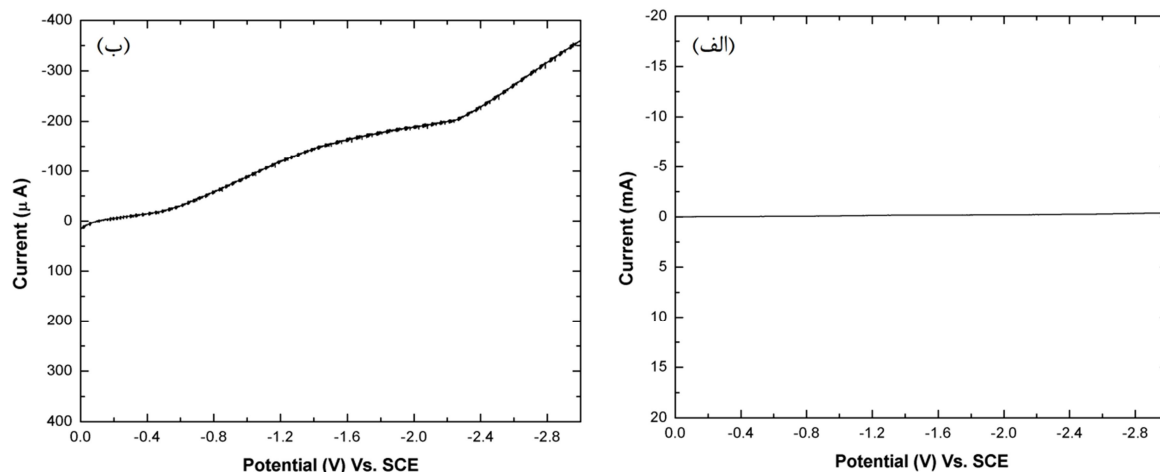
#### 4-2- بررسی رفتار پتانسیودینامیکی الکترولیت‌ها

در هر فرآیند رشد که دارای شرایط مخصوص به خود است، باید از فعالیت یون‌های گوناگون موجود در این فرآیند مطلع باشیم. اطلاع از این موضوع در شرایط گوناگون، این توانایی را می‌دهد که لایه‌ای با

ترکیب، ساختار و همواری دلخواه تهیه کرد. به‌علاوه این کار به ما کمک می‌کند که تا حد ممکن از وقوع واکنش‌های مزاحم جلوگیری کنیم. به عنوان مثال، یکی از این واکنش‌های مزاحم به هنگام رشد بس لایه-ها، تجزیه کبالت انباشت شده به یون کبالت ( $\text{Co}^{2+}$ )، در هنگام انباشت مس است. ولی اطلاع از رفتار پتانسیودینامیکی این دو یون، این امکان را فراهم می‌آورد که اثر چنین واکنشی را کمینه کنیم. الکترولیت‌های استفاده شده همگی محلول‌های آبی هستند، بنابراین در راه بررسی رفتار پتانسیودینامیکی محلول‌ها، از آب شروع می‌کنیم.

#### 4-2-1- منحنی ولتامتری چرخه‌ای زیرلایه مس در آب یون‌زدایی شده

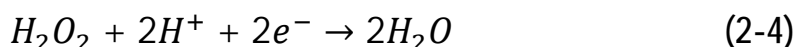
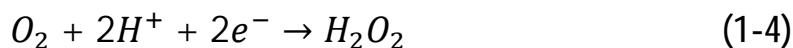
در شکل (1-4)-الف منحنی ولتامتری چرخه‌ای آب یون‌زدایی شده که توسط زیرلایه مس تهیه شده است، مشاهده می‌شود. به‌علت تغییرات کم در محدوده مورد بررسی، همان منحنی در مقیاس کوچکتر میکروآمپر در شکل (ب) نشان داده شده است. این نمودار وجود این تغییرات بسیار اندک را نشان می‌دهد.



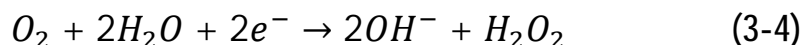
شکل (1-4): منحنی ولتامتری چرخه‌ای آب یون‌زدایی شده با سرعت جاروب  $20 \text{ mVs}^{-1}$ .

افزایش ناچیز مشاهده شده در جریان اندازه‌گیری شده، دو علت عمده دارد. اول آنکه در ولتاژهای کم (از نظر اندازه) اکسیژن موجود در الکترولیت کاهش می‌یابد. اکسیژن در سطح الکتروود طی دو فرآیند

کاملاً متفاوت دو الکترونی و چهار الکترونی کاهش می‌یابد و پتانسیل این فرآیند، بسته به pH و جنس الکتروود، برای محلول‌های گوناگون بین 0/05V و -0/9V (نسبت به SCE) تغییر می‌کند. در محلول‌های اسیدی واکنش زیر رخ می‌دهد:



و در محلول‌های قلیایی واکنش زیر به وقوع می‌پیوندد:



کاهش چهار الکترونی، از جمع دو واکنش دو الکترونی حاصل می‌شود [70]. افزایش جریان در ولتاژهای کمتر از -0/5V در منحنی ولتامتری شکل (ب) را می‌توان به این موضوع نسبت داد. یکی از روش‌هایی که برای حذف این جریان به کار می‌رود، عبور گاز نیتروژن یا آرگون از درون الکتروولیت، به مدت حدود یک ساعت، پیش از هر فرآیند است. استفاده از آرگون هزینه بیشتری دارد، اما از آنجا که از هوا سنگین‌تر است، در سطح الکتروولیت باقی می‌ماند و لایه‌ای محافظ در برابر اکسیژن ایجاد می‌کند. با همه این تفاسیر، به علت کوچک بودن جریان حاصل از کاهش اکسیژن، عدم اجرای اکسیژن‌زدایی خطای ناچیزی ایجاد می‌کند.

علت دوم افزایش ناچیز اندازه‌گیری شده، الکتروولیز آب در سطح الکتروودکار به صورت زیر است که

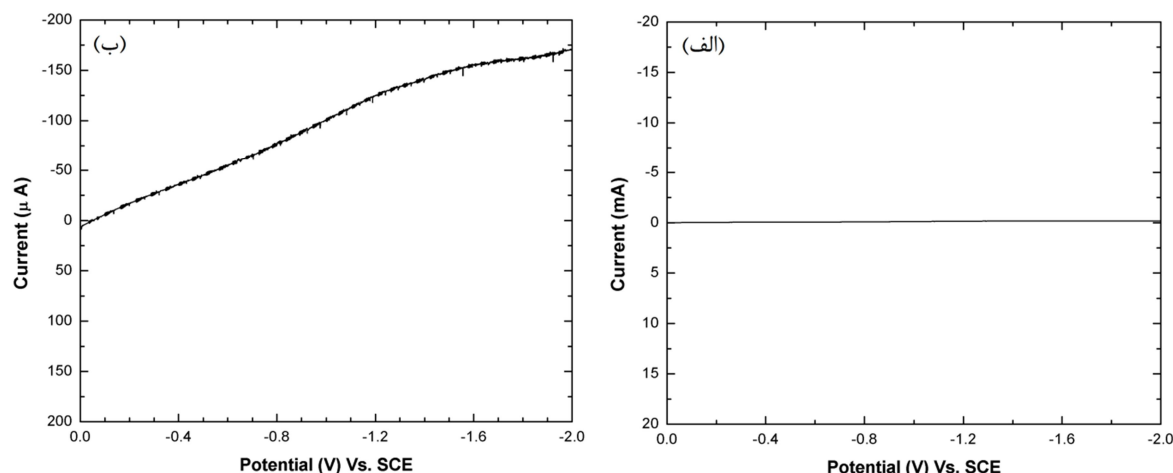
جریان را در ولتاژهای کمتر از حدود -1/2 ولت، افزایش می‌دهد:



اما جریان حاصل از این واکنش نیز ناچیز است و خطای کمی ایجاد می‌کند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که آب یون‌زدایی‌شده در فرآیند انباشت مزاحمت چندانی ندارد.

#### 2-2-4-2- منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول اسید بوریک

از آنجا که وجود آب در منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای انحراف کوچکی به وجود می‌آورد، می‌توان رفتار پتانسیودینامیکی محلول اسید بوریک حل شده در آن را متعلق به این اسید دانست. در شکل (2-4) منحنی ولتامتری محلول اسید بوریک با غلظت 0/11 مولار مشاهده می‌شود که در اکثر فرآیندهای رشد از این غلظت اسید بوریک استفاده کرده‌ایم. pH چنین محلولی در حدود 5/8 است.

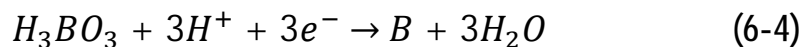


شکل (2-4): منحنی ولتامتری محلول اسید بوریک 0/11 مولار با سرعت جاروب  $20 \text{ mVs}^{-1}$ .

همچنان که در این شکل مشاهده می‌شود محلول اسید بوریک با این غلظت نیز تا ولتاژ 2- ولت تاثیر کمی در جریان اندازه‌گیری شده دارد. در نمای بزرگ‌شده شکل (2-4) ب- چگونگی این تغییر جزئی دیده می‌شود که تنها عامل ایجاد این جریان کاهش اکسیژن محلول در الکترولیت است.

آنچه از کارهای دیگران برداشت می‌شود آن است که در ولتاژهای کمتر از 0/8- ولت تجزیه اسید

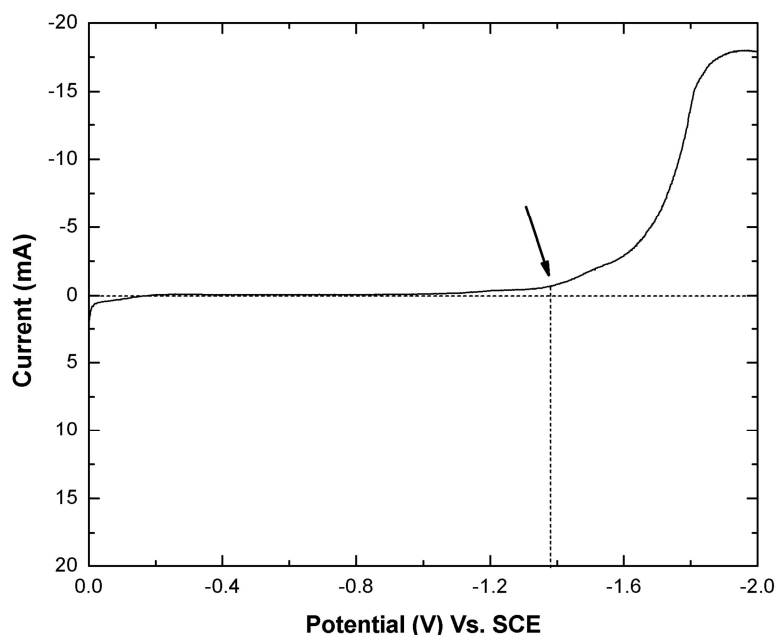
بوریک رخ می‌دهد [71]. در این فرآیند واکنش زیر رخ می‌دهد:



اما با توجه به آنکه غلظت اسید بوریک در محلول استفاده شده کم است، جریان حاصله قابل مشاهده نیست. تا اینجا مشخص گردید که آب یون‌زدایی شده و اسید بوریک 0/11 مولار در محدوده مورد بررسی انحراف ناچیزی که قابل چشم‌پوشی است، ایجاد می‌کنند.

### 3-2-4- منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول تری سیترات سدیم

اکنون به بررسی رفتار پتانسیودینامیکی محلول تری سیترات سدیم 0/6 مولار می‌پردازیم. pH اندازه‌گیری شده برای این محلول تقریباً برابر 8/1 است که نشان می‌دهد این محلول، برخلاف سایر محلول‌ها خاصیت قلیایی دارد. منحنی ولتامتری چرخه‌ای به دست آمده در شکل (3-4) نشان داده شده است.



شکل (3-4): منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول سیترات سدیم 0/6 مولار با سرعت جاروب  $20 \text{ mVs}^{-1}$ .

همانگونه که در این شکل دیده می‌شود، جریان اندازه‌گیری شده تا ولتاژ حدود  $-1/4$  ولت با تقریب خوبی قابل چشم‌پوشی است. پس از آن، کاهش ترکیبات ناشی از تری سدیم سیترات آغاز می‌شود و جریان

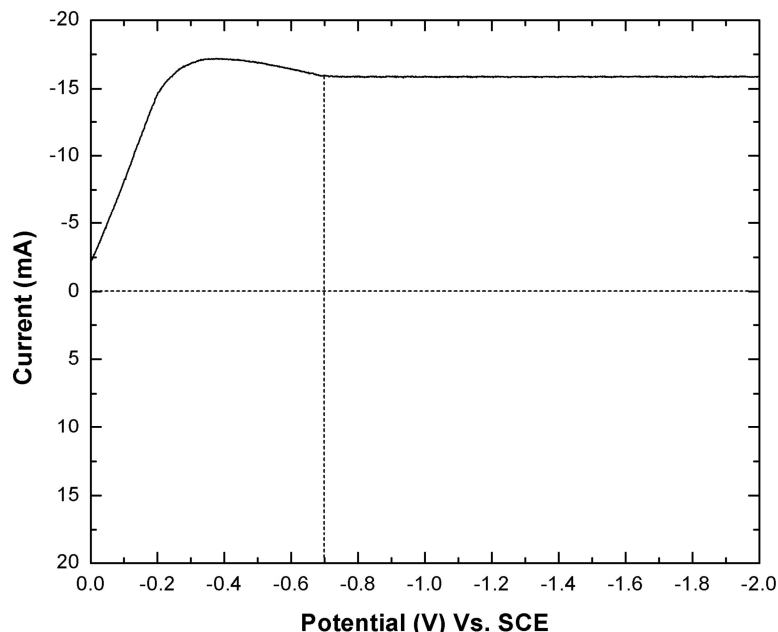
افزایش قابل توجهی پیدا می‌کند.

#### 4-2-4- منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول سولفات مس

یکی از نمک‌های اصلی الکترولیت انباشت، سولفات مس (II) است که رفتار آن نحوه انباشت یکی از عناصر لایه‌های مورد نظر را مشخص می‌کند. سولفات مس یک ترکیب یونی است و انحلال یک ترکیب یونی در آب، یک واکنش شیمیایی نیست. به عبارت دیگر در انحلال سولفات مس، هیچ پیوند یونی‌ای شکسته یا تشکیل نمی‌شود و تنها محلولی آبی از این نمک تشکیل می‌شود. لذا تغییری در ترکیب سولفات مس ایجاد نمی‌گردد.

به منظور آگاهی از رفتار پتانسودینامیکی این محلول، با استفاده از محلول سولفات مس 0/16 مولار، منحنی ولتامتری چرخه‌ای تهیه گردید که آن را در شکل (4-4) مشاهده می‌کنید. لازم به ذکر است pH محلول تهیه‌شده حدود 2/6 تعیین گردید.

واضح است که جریان اندازه‌گیری‌شده، حتی پیش از اعمال پتانسیل منفی، قابل ملاحظه است و این موضوع دور از انتظار نیست، زیرا براساس پتانسیل‌های الکتروود استاندارد (نسبت به NHE) [42]، کاهش  $\text{Cu}^{2+}$  به Cu در ولتاژ 0/345+ ولت رخ می‌دهد که این مقدار نسبت به SCE حدوداً برابر 0/1+ ولت است. با افزایش اندازه ولتاژ، جریان افزایش می‌یابد و در ولتاژهای منفی‌تر از 0/7- ولت به مقدار ثابتی می‌رسد که نشان‌دهنده حاکم شدن فرآیند پخشی است، زیرا الکترولیت تلاطم ندارد. به عبارت دیگر در این حالت تعداد یون‌هایی که به سطح الکتروود کار می‌رسند برابر تعداد یون‌های احیا شده در سطح این الکتروود است. بزرگی این جریان پخشی با غلظت یون مس در محلول ارتباط مستقیم دارد. لازم به ذکر است در سطح زیرلایه، واکنش زیر رخ می‌دهد:



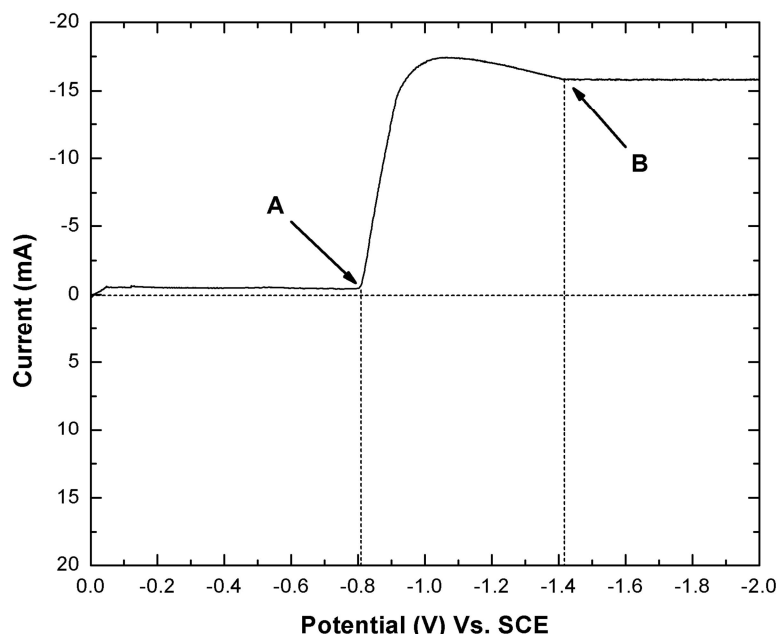
شکل (4-4): منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول سولفات مس 0/16 مولار با سرعت جاروب  $20 \text{ mVs}^{-1}$ .

#### 5-2-4 - منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول سولفات کبالت

دیگر نمک اصلی در الکترولیت انباشت، سولفات کبالت است. شکل (5-4) نشان دهنده رفتار پتانسیودینامیکی محلول 0/24 مولار این نمک است که pH در حدود 5/4 دارد. همانطور که مشاهده می‌شود، تا زمانی که ولتاژ به حدود -0/8 ولت نرسیده است (نقطه A)، جریان اندازه‌گیری شده تقریباً صفر است، اما با رسیدن به این ولتاژ، جریان شروع به افزایش می‌کند. بنابراین با وقوع واکنش زیر در سطح الکتروودکار، یون سولفات کبالت، به صورت کبالت بر روی زیرلایه انباشت می‌شود:



با افزایش اندازه ولتاژ تا حدود 1/4 ولت (نقطه B) به ناحیه پخش محدود می‌رسیم و همانگونه که در بخش قبل گفته شد، جریان اندازه‌گیری شده به غلظت یون کبالت در محلول وابستگی مستقیم دارد.



شکل (5-4): منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول سولفات کبالت 0,24 مولار با سرعت جاروب  $20 \text{ mVs}^{-1}$ .

تا این مرحله، رفتار هر یک از یون‌های موجود در الکترولیت‌ها، به طور منفرد، مورد بررسی قرار گرفت، اما از آنجا که این امکان وجود دارد که یون‌ها در حضور دیگر یون‌ها ترکیباتی بدهند که رفتار پتانسیودینامیکی متفاوتی داشته باشد، لذا بررسی رفتار پتانسیودینامیکی ترکیبات این یون‌ها نیز ضروری به نظر می‌آید. اکنون با ارائه منحنی‌های ولتامتری مربوطه، به بحث در این مورد می‌پردازیم.

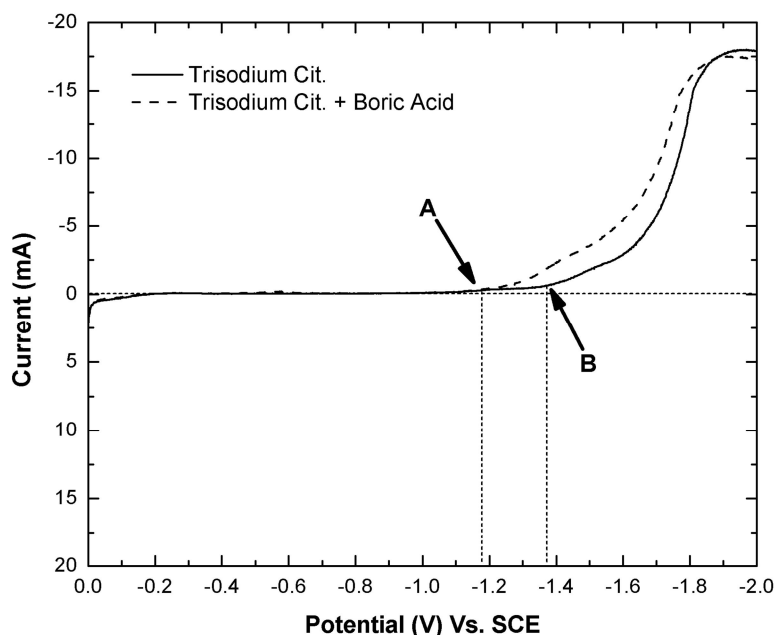
#### 6-2-4 - منحنی ولتامتری محلول تری سیترات سدیم و اسید بوریک

در جهت بررسی رفتار ترکیبی دو جزء ثابت الکترولیت‌های انباشت، محلولی از تری سیترات سدیم و اسید بوریک با غلظت‌های مشابه با مرحله قبل آماده شد و منحنی ولتامتری آن تهیه گردید که این منحنی‌ها در شکل (6-4) آورده شده است.

همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود در محلول ترکیبی، پتانسیل شروع فعالیت از نقطه B (1/4- ولت) به نقطه A (1/2- ولت) منتقل و حدود 0,2 ولت افزایش پیدا کرده است که این موضوع را می‌توان به



تشکیل ترکیب یا کمپلکسی جدید نسبت داد. این موضوع نشان می‌دهد همانطور که انتظار داریم نمی‌توان رفتار پتانسیودینامیکی الکترولیت را به سادگی برابر مجموع رفتار انفرادی اجزای تشکیل دهنده آن در نظر گرفت.

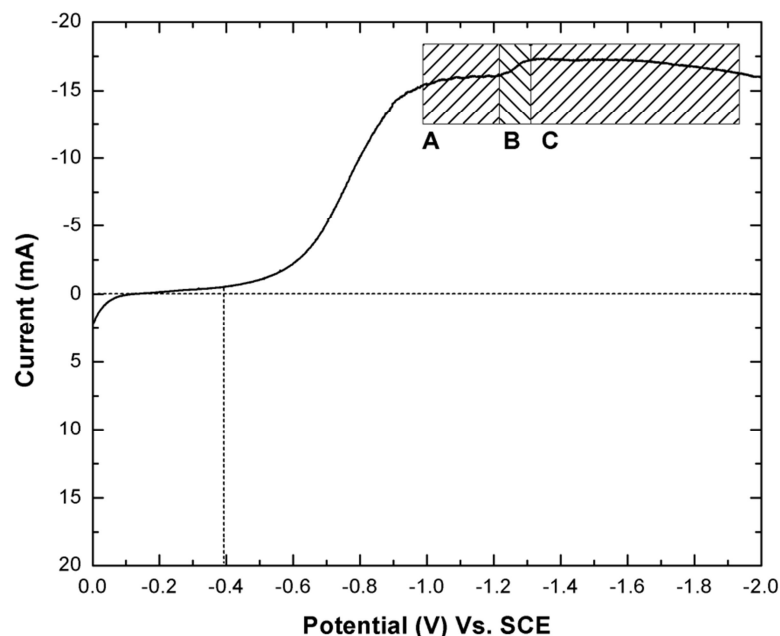


شکل (6-4): منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول تری‌سیترات سدیم و اسید بوریک.

#### 4-2-7- منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول سولفات مس و تری‌سیترات سدیم و

##### اسید بوریک

در شکل (7-4)، یک منحنی ولتامتری مربوط به محلولی شامل سولفات مس، سیترات سدیم و اسید بوریک نشان داده شده است. اولین تغییر در محلول جدید نسبت به محلول سولفات مس در آب، تغییر pH از 2/6 به حدود 5/6 است که مستقیماً به محصول ترکیب سولفات مس و تری‌سیترات سدیم (احتمالاً سیترات مس) نسبت داده می‌شود. تری‌سیترات سدیم، یک بافر بسیار خوب برای تثبیت pH محلول است.



شکل (7-4): منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول سولفات مس در حضور اسید بوریک و تری‌سیترات سدیم .

همانطور که در شکل (7-4) مشاهده می‌گردد، با اضافه کردن اسید بوریک و تری‌سیترات سدیم، در منحنی ولتامتری چرخه‌ای مربوط به محلول جدید نسبت به محلول سولفات مس (شکل (4-4)) تغییراتی اساسی به وجود آمده است. در این محلول پتانسیل آغاز انباشت مس به حدود  $-0/4$  ولت انتقال یافته است که این تغییر عموماً به تشکیل کمپلکس توسط تری‌سیترات سدیم مربوط است. مطابق معمول، با افزایش اندازه پتانسیل، جریان خروجی افزایش می‌یابد و به تدریج در ناحیه A به علت حاکم شدن فرآیند پخشی به مقدار ثابتی میل می‌کند. سپس با رسیدن ولتاژ جاروب شده به ناحیه B، کاهش ترکیبات مربوط به سیترات سدیم رخ می‌دهد و شدت جریان مقداری افزایش می‌یابد و پس از عبور از این ناحیه، مجدداً به دلیل غلبه فرآیند پخشی، جریان به مقدار ثابتی میل می‌کند.

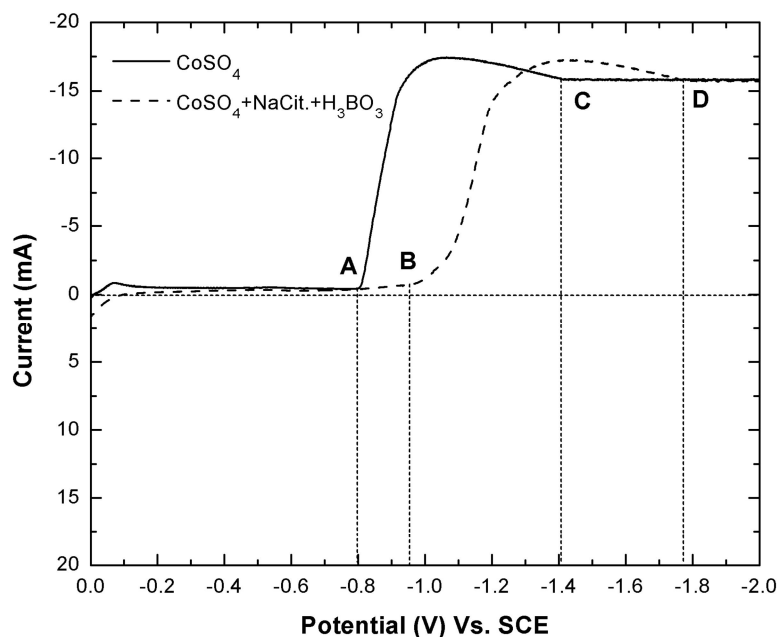
#### 8-2-4- منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول سولفات کبالت و تری‌سیترات سدیم و اسیدبوریک

در ادامه روند بررسی رفتار جمعی یون‌های موجود در الکترولیت‌ها، به بررسی محلول  $0/24$  مولار

سولفات کبالت به همراه تری‌سیترات سدیم و اسیدبوریک می‌پردازیم. این مرحله، آخرین مرحله از روند بررسی اجزای الکترولیت است و توانایی ما را در تحلیل رفتار الکترولیت‌های شامل سولفات کبالت و سولفات مس افزایش می‌دهد. شکل (8-4) منحنی ولتامتری چرخه‌ای این محلول را به همراه منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول سولفات کبالت خالص نشان می‌دهد.

همانند موارد گذشته، رفتار محلول جدید، با مجموع رفتارهای جداگانه محلول سولفات کبالت، محلول تری‌سیترات سدیم و محلول اسید بوریک تفاوت دارد. ولتاژ آستانه انباشت از  $-0,8$  ولت (نقطه A) به حدود  $-0,95$  ولت (نقطه B) انتقال یافته است و ولتاژ غالب شدن فرآیند پخشی از حدود  $-1,4$  ولت به  $-1,8$  ولت افزایش یافته است.

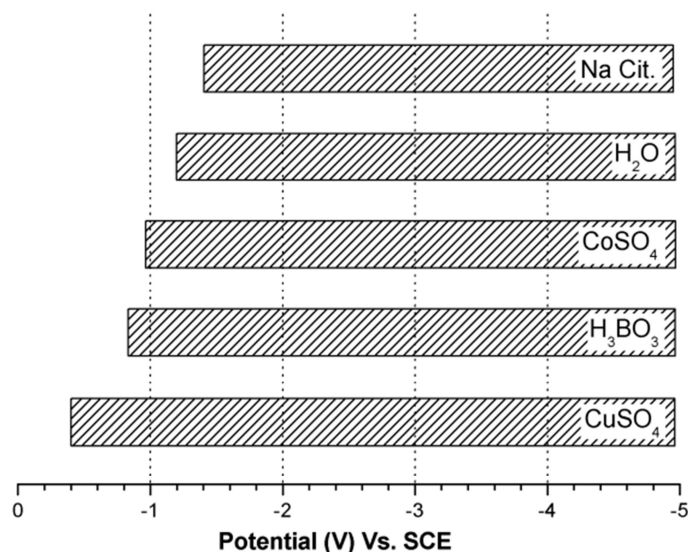
همانند بخش قبل، می‌توان تغییر در محدوده انباشت یون کبالت را نیز به تشکیل کمپلکس توسط تری‌سیترات سدیم نسبت داد.



شکل (8-4): منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول سولفات کبالت در حضور تری‌سیترات سدیم و اسیدبوریک.

محدوده فعالیت یون‌های موجود در الکترولیتی شامل سولفات کبالت، سولفات مس، اسید بوریک و

سیترات سدیم به طور شماتیک در شکل (9-4) نشان داده شده است.



شکل (9-4): طرحواره‌ای از محدوده فعالیت یون‌های موجود در الکترولیت.

#### 9-2-4-9- منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول انباشت

پس از بررسی رفتار تک تک اجزای الکترولیت انباشت و رفتار هریک از آن‌ها در حضور دیگری، اکنون

در موقعیتی هستیم که می‌توانیم منحنی ولتامتری چرخه‌ای الکترولیت انباشت را تا حدود زیادی مورد

بررسی قرار دهیم. منحنی ولتامتری چرخه‌ای الکترولیتی شامل 0/24 مولار سولفات کبالت، 0/16 مولار

سولفات مس، 0/6 مولار تری‌سیترات سدیم و 0/1 مولار اسید بوریک، در شکل (10-4) آورده شده است.

همانطور که در این شکل دیده می‌شود، انباشت مس از ولتاژهای ابتدایی آغاز می‌شود و با منفی‌تر

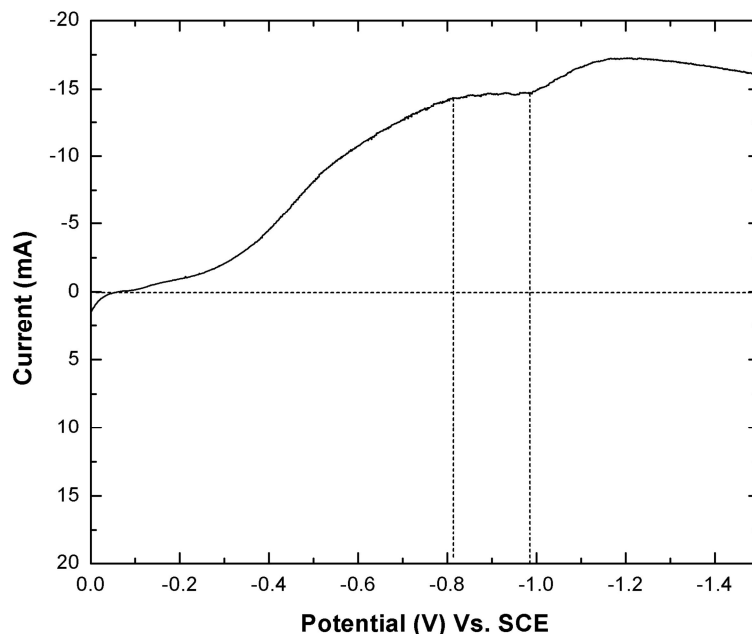
شدن آن تا -0/8 ولت، جریان خروجی افزایش پیوسته‌ای دارد و بعد از این ولتاژ پخش محدود یون‌های

سولفات مس را داریم. بنابراین تا ولتاژ حدود -1/0 ولت که محدوده احیای یون سولفات کبالت آغاز می-

شود، جریان ثابت می‌ماند. در ولتاژهای منفی‌تر از -1/0 ولت نیز با احیای سولفات کبالت موجود در

الکترولیت جریان افزایش می‌یابد. لازم به ذکر است که افزایش جریان ناشی از ترکیبات منسوب به تری-

سیترات سدیم، که انتظار داریم در ولتاژهای منفی‌تر از  $-1/2$  ولت دیده شود، با افزایش جریان ناشی از کاهش سولفات کبالت همپوشانی دارد و در این شکل حضور آشکاری ندارد.



شکل (10-4): منحنی ولتامتری چرخه‌ای الکترولیت انباشت با سرعت جاروب  $20\text{mVs}^{-1}$ .

از آنجا که برای تعیین ضخامت لایه‌های انباشت شده از قانون فارادی استفاده می‌شود، سعی می‌کنیم از محدوده ولتاژی استفاده کنیم که بخش بزرگی از جریان اندازه‌گیری شده ناشی از احیای یون‌های کبالت و مس باشد. از این رو از ولتاژهای مثبت‌تر از  $-1/25$  ولت جهت انباشت استفاده گردید تا از حضور جریان مزاحم و نسبتاً بزرگ ناشی از کاهش تری‌سیترات سدیم و الکترولیز آب در جریان خروجی جلوگیری شود.

### 3-4- بررسی اثر تغییر ولتاژ انباشت بر ترکیب لایه انباشت شده

با توجه به بحث‌های مطرح شده دیدیم که بعد از اینکه فرآیند پختی بر کاهش گونه‌ای حاکم شود، جریان نسبتاً ثابت می‌ماند. به‌عنوان مثال در شکل (10-4) انتظار داریم که در ولتاژهای کمتر از  $-1/0$  ولت

نیز جریان پخشی ناشی از کاهش یون‌های مس کمابیش برابر مقدار ثابت آن در بازه 0/8-0- ولت تا 1/0- ولت باشد.

از طرف دیگر دیدیم که با شروع کاهش کبالت، هرچه اندازه ولتاژ بیشتر شود، جریان ناشی از کاهش یون‌های کبالت نیز بیشتر می‌شود. با در نظر گرفتن ملاحظاتی که در قسمت قبل برای در نظر گرفتن ولتاژهای مثبت‌تر از 1/25- ولت بیان شد، به این نتیجه رهنمون می‌شویم که چنانچه ولتاژ انباشت را در محدوده 1/0- ولت تا 1/2- ولت تغییر دهیم، ترکیب لایه‌های انباشت شده متفاوت خواهد بود، چرا که در این بازه جریان ناشی از کاهش یون مس ثابت، و جریان ناشی از کاهش یون کبالت متغیر است.

به‌منظور بررسی این موضوع با استفاده از دو الکترولیت 1-3-4 و 2-3-4 که ترکیب آن در جدول (1-4) ذکر شده است، نُه نمونه در شرایط یکسان تهیه گردید. نمونه‌هایی که با استفاده از الکترولیت 4-1-3 تهیه شدند، در ولتاژهای 0/8-، 0/9-، 1/0-، 1/1-، 1/2- ولت و لایه‌های تهیه شده با الکترولیت 2-3-4 در ولتاژهای 1/05-، 1/1-، 1/15- و 1/2- ولت نسبت به SCE انباشت شدند. در همه نمونه‌ها، ضخامت لایه برابر  $2\mu\text{m}$  و لایه‌نشانی بر روی زیرلایه مس، در دمای اتاق و در شرایط عدم تلاطم الکترولیت صورت گرفت.

جدول (1-4): ترکیب الکترولیت‌های استفاده شده برای بررسی اثر تغییر ولتاژ انباشت بر ترکیب لایه انباشتی.

شماره محلول	$\text{CoSO}_4$ (mol)	$\text{CuSO}_4$ (mol)	$\text{Na}_3\text{Cit.}$ (mol)	$\text{H}_3\text{BO}_3$ (mol)
1-3-4	0,24	0,16	0,6	0,1
2-3-4		0,08		

سپس برای بررسی ترکیب نمونه‌های تهیه شده از روش طیف سنجی اتمی<sup>1</sup> (AAS) استفاده گردید

که نتایج حاصله را در جدول (2-4) مشاهده می‌کنید.

<sup>1</sup> Atomic Absorption Spectroscopy

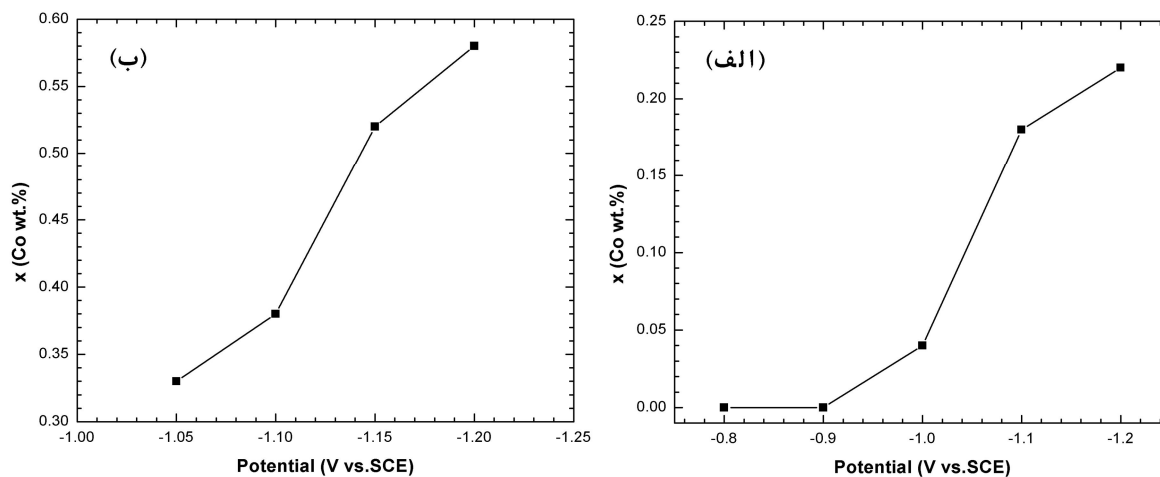
جدول (2-4): ترکیب لایه‌های انباشته شده برای بررسی اثر ولتاژ انباشت، که با استفاده از AAS تعیین گردیده‌اند.

شماره نمونه	1-3-4	2-3-4	3-3-4	4-3-4	5-3-4	6-3-4	7-3-4	8-3-4	9-3-4
الکترولیت	1-3-4				2-3-4				
ولتاژ انباشت	-0,8	-0,9	-1,0	-1,1	-1,2	-1,05	-1,1	-1,15	-1,2
در صد مس	100	100	96	82	78	67	62	48	42
درصد کبالت	0	0	4	18	22	33	38	52	58

وابستگی ترکیب لایه انباشته شده به ولتاژ انباشت در شکل (11-4) ملاحظه می‌شود. نکته اول در شکل (11-4)-الف عدم حضور کبالت در لایه‌هایی است که در پتانسیل‌های کمتر از  $-0,9$  ولت انباشت شده‌اند که این با آنچه در بخش 8-2-4 توسط منحنی ولتامتری چرخه‌ای پیش‌بینی شد، در تطابق است. اما چیزی که هر دو شکل نشان می‌دهند آن است که بعد از آنکه پتانسیل انباشت در محدوده‌ای قرار می‌گیرد که انباشت کبالت نیز رخ می‌دهد، با افزایش اندازه ولتاژ، درصد کبالت در لایه رشد داده شده افزایش می‌یابد. این نتیجه با نتایج دیگران در توافق است [72].

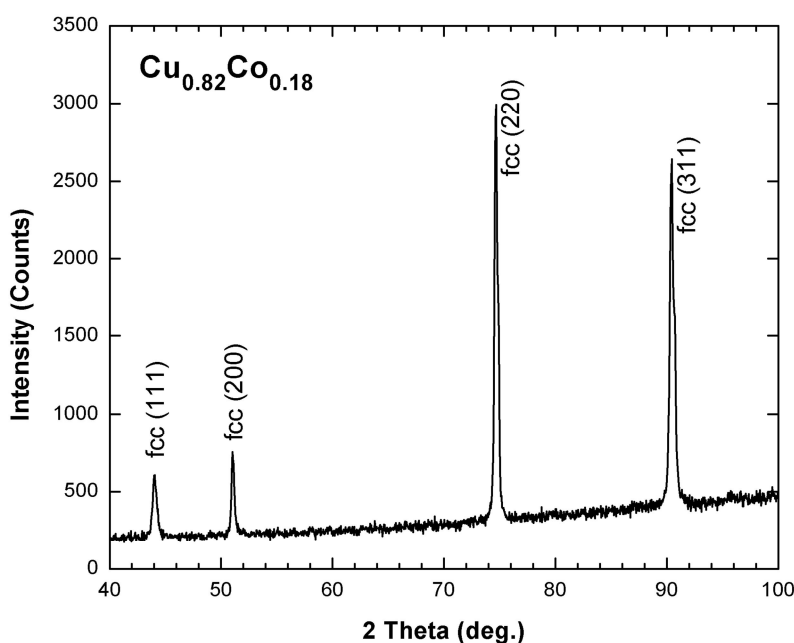
یادآوری می‌شود که انتخاب این محدوده ولتاژ، به علت کمینه نمودن اثر جریان حاصل از واکنش‌های

مزاخم ناشی از کاهش ترکیبات مربوط به تری‌سیترات سدیم و اسید بوریک بوده است.



شکل (11-4): وابستگی ترکیب لایه انباشته شده به ولتاژ انباشت برای الف) الکترولیت 1-3-4 و ب) 2-3-4.

برای تأیید تشکیل ساختار در لایه‌های تهیه شده، از نمونه شماره 3-3-4 که آلیاژ  $\text{Cu}_{0.82}\text{Co}_{0.18}$  است، آزمایشات پراش پرتو X انجام شد که نتیجه آن، در شکل (12-4) آورده شده است. در طیف XRD ثبت شده چهار مشاهده می‌شود که همگی مربوط به ساختار fcc این آلیاژ می‌باشند. هیچیک از قله‌های فوق، بر قله‌های الگوی پراش پرتو X مربوط به فلز مس یا کبالت منطبق نیستند و این نشانه‌ای از تشکیل آلیاژ است.



شکل (12-4): الگوی پراش پرتو X نمونه 4-3-4 با ترکیب  $\text{Cu}_{0.82}\text{Co}_{0.18}$ .

در جدول (3-4) زوایای براگ، پهنای قله در نصف ماکزیمم<sup>1</sup> (FWHM)، ثابت شبکه محاسبه شده با استفاده از قانون براگ، اندازه دانه<sup>2</sup> محاسبه شده با استفاده از رابطه شرر<sup>3</sup>، کرنش<sup>4</sup> و مساحت زیر هر قله آورده شده است.

<sup>1</sup> Full Width at Half Maximum

<sup>2</sup> Grain Size

<sup>3</sup> Scherrer formula

<sup>4</sup> Strain



مطابق رابطه شرر، اندازه دانه‌ها ( $t$ ) به صورت زیر به پهنای قله در نصف ماکزیمم ( $\beta$ ) و زاویه براگ

قله ( $\theta_B$ ) ارتباط پیدا می‌کند [73]:

$$t = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (9-4)$$

که در آن  $K$  ثابتی است که به شکل دانه‌ها بستگی داشته و معمولاً برابر 0.9 اختیار می‌شود.  $\lambda$  نیز طول موج پرتوی X تولید شده دستگاه Bruker AXS، برابر  $1.5405 \text{ \AA}$ ، است.

برای محاسبه کرنش نیز از رابطه زیر استفاده شده است [74]، که در آن  $t$ ،  $\beta$ ،  $\theta_B$  و  $\lambda$  همان پارامترهای رابطه شرر و  $\eta$  کرنش می‌باشد:

$$\frac{\beta \cos \theta_B}{\lambda} = \frac{1}{t} + \frac{\eta \sin \theta_B}{\lambda} \quad (10-4)$$

نتایج گزارش شده در این جدول نشان می‌دهد که سطح زیر منحنی قله‌های (311) و (220) که معرف شدت قله‌ها می‌باشد، از قله‌های دیگر بیشتر است. اندازه میانگین دانه‌ها حدوداً برابر  $23 \text{ nm}$  و میانگین ثابت شبکه برابر  $3.58 \text{ \AA}$  است. به منظور تعیین درصد کبالت، از قانون تجربی وگارد<sup>1</sup> استفاده شد. مطابق این قانون، برای آلیاژ  $\text{A}_x\text{B}_{1-x}$ ، ثابت شبکه به صورت زیر تعیین می‌گردد [75]:

$$a_{\text{alloy}} = x a_A + (1 - x) a_B \quad (11-4)$$

با کاربرد این رابطه، درصد کبالت در آلیاژ فوق، برابر 49% تعیین می‌گردد، در حالی که با استفاده از طیف‌سنجی جذب اتمی، درصد کبالت در نمونه، حدود 18% بدست آمد. لذا می‌توان گفت که نمی‌توان از قانون وگارد برای محاسبه درصد عناصر در این آلیاژ بس‌بلوری استفاده کرد.

<sup>1</sup> Vegard's Law

جدول (3-4): اطلاعات به دست آمده از الگوی پراش پرتو X نمونه 4-3-4 با ترکیب  $\text{Cu}_{0/82}\text{Co}_{0/18}$ .

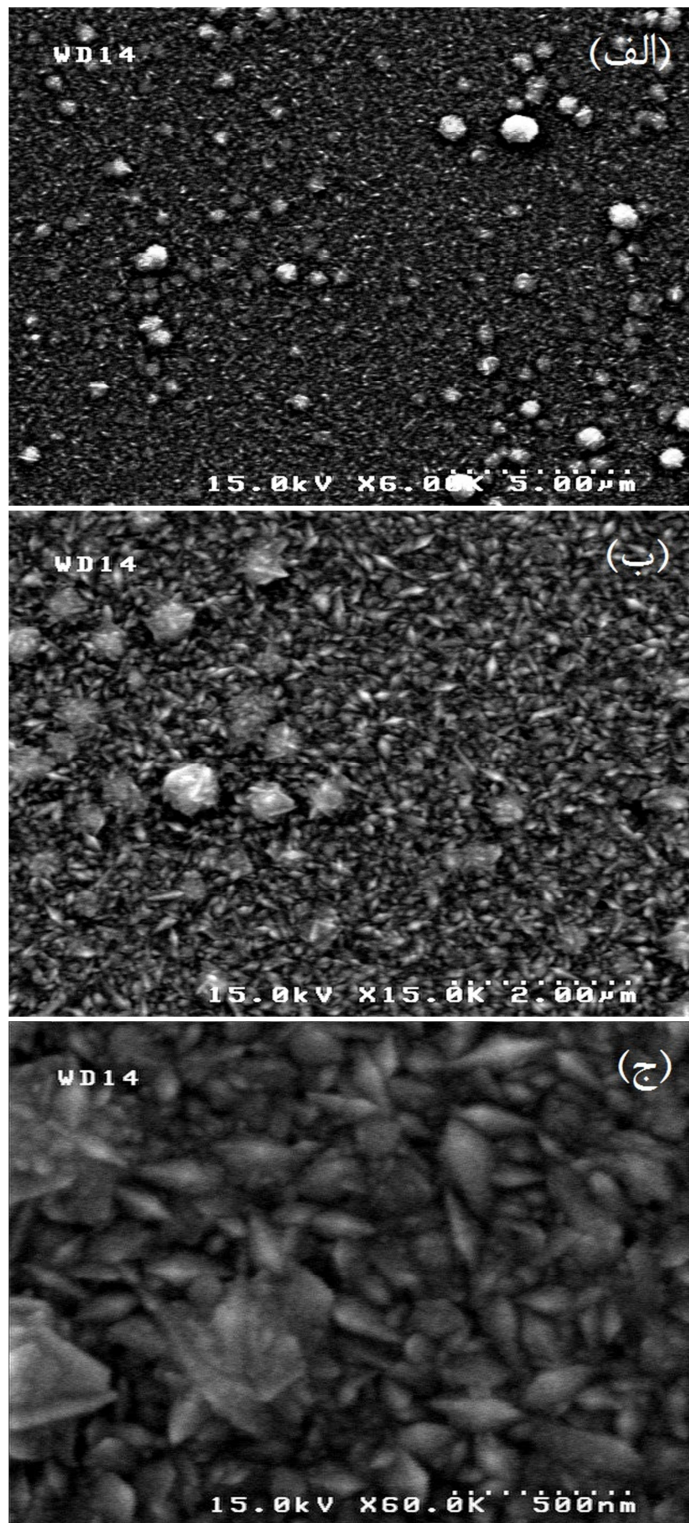
مساحت زیر قله	کرنش	اندازه دانه (nm)	ثابت شبکه (Å)	FWHM (deg.)	زاویه براگ (deg.)	جهت پیک (hkl)
189	$-2,58 \times 10^{-3}$	17,5	3,558	0,483	44,05	(111)
168	$-1,46 \times 10^{-3}$	27	3,574	0,323	51,06	(200)
1016	$-1,11 \times 10^{-3}$	25,3	3,592	0,391	74,69	(220)
1083	$-1,1 \times 10^{-3}$	21,8	3,598	0,514	90,47	(311)

در نهایت به منظور بررسی مورفولوژی سطح، از سطح آلیاژ  $\text{Cu}_{0/82}\text{Co}_{0/18}$  تصاویر FESEM تهیه گردید که نتایج آن در شکل‌های (4-13) نشان داده شده‌اند. در شکل (4-13) الف که نمایی دورتر از سطح نمونه است، لکه‌های روشنی دیده می‌شود که می‌تواند مربوط به ناخالصی‌ها، اکسیدها و یا آلودگی سطح باشند. این لکه‌ها می‌توانند نشان‌دهنده خوشه‌هایی از مس خالص باشند که در مجاورت هوا به اکسید مس تبدیل می‌شوند. اما همانگونه که دیده می‌شود این خوشه‌ها بخش کوچکی از سطح را تشکیل می‌دهند و دانه‌های کوچکتر، سطح بزرگتری را تشکیل داده‌اند.

در شکل (4-13) ب- نمای بزرگ شده ناحیه وسط شکل الف را مشاهده می‌کنید. دانه‌هایی که سطح را تشکیل می‌دهند، تا حدودی لبه‌دار، تیز و برنج‌مانند هستند و اندازه یکنواختی ندارند. این موضوع در شکل ج که نمای بزرگ شده شکل ب است، به خوبی مشخص است. دانه‌های سطحی این نمونه، به‌طور میانگین دارای ابعادی در حدود 100nm در 150nm هستند. رابطه شرر اندازه دانه‌هایی که تشکیل ساختار داده‌اند را می‌دهد. با مقایسه اندازه دانه بدست آمده از رابطه شرر (23nm) و تصاویر FESEM می‌توان نتیجه گرفت که دانه‌های مشاهده شده در تصویر FESEM تک‌بلور نیستند و شامل چند دانه تک‌بلور هستند.

در بخش 4-7، اثر افزودن سدیم ساخارین در الکترولیت انباشت بر شکل دانه‌ها و توزیع اندازه آن‌ها

به تفصیل مورد بررسی قرار خواهد گرفت.



شکل (4-13): تصویر FESEM از سطح نمونه 4-3-4 با ترکیب  $\text{Cu}_{0.82}\text{Co}_{0.18}$ ، با بزرگنمایی (الف) 6000 برابر، (ب) 15000 برابر و (ج) 60000 برابر.

#### 4-4- بررسی اثر ترکیب الکترولیت بر ترکیب لایه انباشت شده

با توجه به بحث مطرح شده در مورد تاثیر غلظت گونه مورد نظر در جریان پخشی و اینکه در ولتاژهایی که کبالت شروع به انباشت می‌کند، عملاً فرآیند پخشی بر انباشت مس حاکم شده است، ایده بررسی تغییر الکترولیت در ترکیب لایه‌های انباشت شده را مورد بررسی قرار دادیم. به بیان دیگر با تغییر غلظت یون مس در الکترولیت، جریان پخشی ناشی از کاهش آن را تغییر داده و سپس با تغییر ولتاژ می‌توان آلیاژهایی با ترکیب‌های مختلف به دست آورد. به منظور بررسی این ایده الکترولیت‌های 1-4-4 و 4-4-2 با ترکیبی که در جدول (4-4) ذکر شده، تهیه گردید و در راستای بررسی رفتار پتانسیودینامیکی، از آن‌ها منحنی ولتامتری چرخه‌ای تهیه گردید که در شکل (4-4) نشان داده شده است.

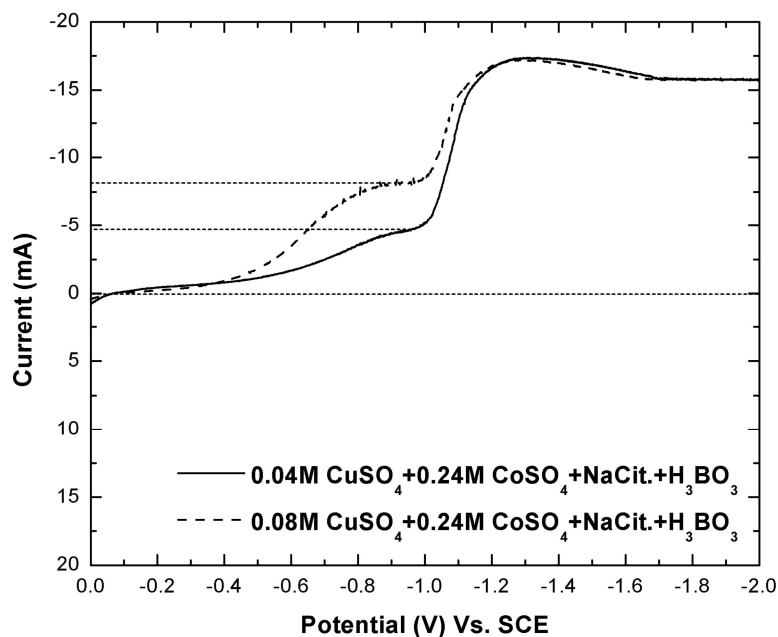
جدول (4-4): ترکیب الکترولیت‌های استفاده شده برای بررسی اثر ترکیب الکترولیت بر ترکیب لایه انباشت شده.

شماره محلول	$\text{CoSO}_4$ (mol)	$\text{CuSO}_4$ (mol)	$\text{Na}_3\text{Cit.}$ (mol)	$\text{H}_3\text{BO}_3$ (mol)
1-4-4	0,24	0,08	0,6	0,1
2-4-4		0,04		

همانطور که در این شکل مشاهده می‌گردد با کاهش غلظت سولفات مس در الکترولیت، اندازه جریان پخشی ناشی از کاهش این یون کاهش می‌یابد و از حدود 8mA برای الکترولیت 1-4-4 به حدود 5mA برای الکترولیت 2-4-4 تقلیل می‌یابد. اما در فرآیند کاهش یون کبالت تغییر خاصی اتفاق نمی‌افتد، بنابراین جریان حاصل از کاهش یون‌های مس در سطح الکتروود کار نسبت به جریان کاهش یون‌های کبالت کمتر خواهد بود. بدین ترتیب می‌توان پیش‌بینی کرد که کاهش در نسبت یون‌های احیای شده مس به یون‌های احیا شده کبالت، می‌تواند درصد مس را در نمونه‌های تهیه شده در شرایط یکسان، کاهش دهد.

برای بررسی این موضوع 8 نمونه در شرایط یکسان با الکترولیت‌های 1-4-4 و 2-4-4 تهیه گردید.

مجدداً ضخامت لایه‌ها برابر  $2\mu\text{m}$  انتخاب و انباشت در دمای اتاق و با الکترولیت ساکن صورت گرفت.



شکل (4-14): منحنی ولتامتری چرخه‌ای الکترولیت‌های 1-4-4 و 2-4-4.

ترکیب نمونه‌های فوق، توسط روش طیف‌سنجی جذب اتمی اندازه‌گیری شد که نتایج آن را در جدول

(4-5) مشاهده می‌کنید.

جدول (4-5): ترکیب لایه‌های انباشته شده برای بررسی اثر ترکیب الکترولیت، که با استفاده از AAS تعیین گردیده‌اند.

8-4-4	7-4-4	6-4-4	5-4-4	4-4-4	3-4-4	2-4-4	1-4-4	شماره نمونه
2-4-4				1-4-4				الکترولیت
-1,2	-1,15	-1,1	-1,05	-1,2	-1,15	-1,1	-1,05	ولتاژ انباشت
33	38	44	52	42	48	62	67	در صد مس
67	62	56	48	58	52	38	33	درصد کبالت

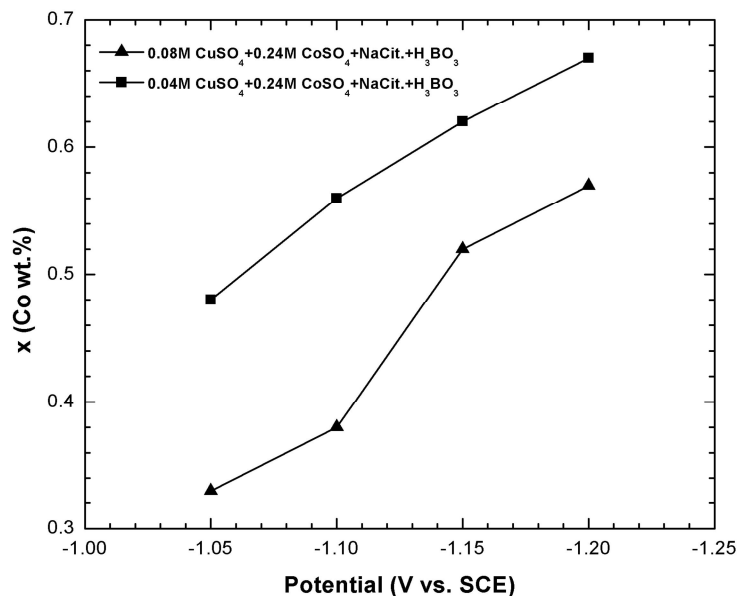
شکل (4-15) غلظت کبالت در ترکیب را برحسب پتانسیل انباشت نشان می‌دهد. از آنجا که

ولتاژهای انتخابی همه در محدوده انباشت کبالت هستند و غلظت یون مس در هر دو الکترولیت چند برابر

از غلظت یون کبالت کمتر است، بنابراین درصد کبالت در ترکیب لایه‌های انباشتی بالا است. ضمناً در

ولتاژهای یکسان، در لایه‌هایی که با استفاده از الکترولیت 2-4-4 رشد داده شده‌اند و دارای درصد یون

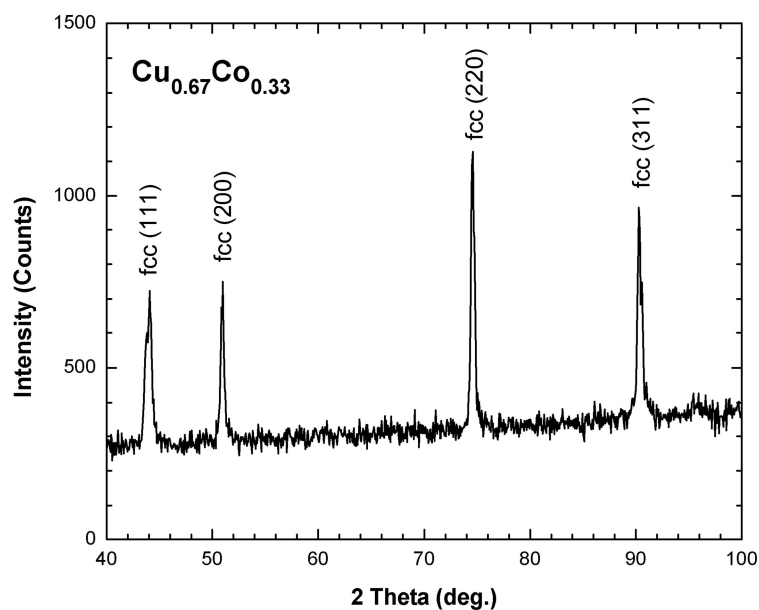
مس کمتری در الکترولیت هستند، در ترکیب خود کبالت بیشتری دارند. این نتیجه نیز با نتایج گزارش شده در مقالات همخوانی دارد [72].



شکل (15-4): وابستگی ترکیب لایه انباشته شده به ترکیب الکترولیت انباشت.

در شکل‌های (16-4) و (17-4) الگوی پراش پرتو X را برای نمونه‌های 1-4-4 و 4-4-4، که به

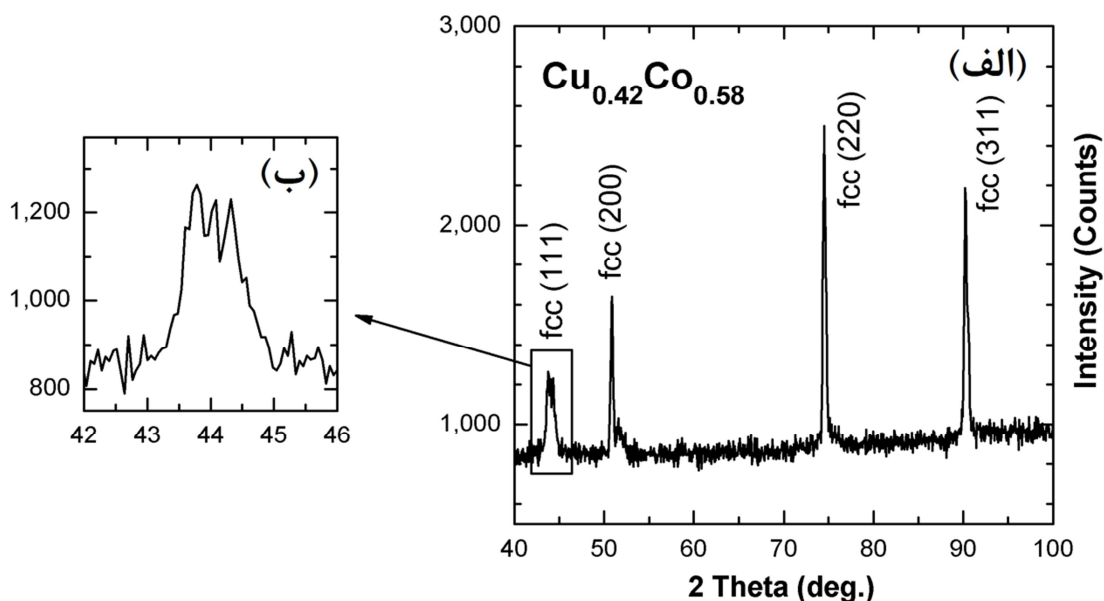
ترتیب آلیاژهای  $\text{Cu}_{0/67}\text{Co}_{0/33}$  و  $\text{Cu}_{0/42}\text{Co}_{0/58}$  هستند، مشاهده می‌کنید.



شکل (16-4): الگوی پراش پرتو X برای آلیاژ  $\text{Cu}_{0/67}\text{Co}_{0/33}$

همه قله‌های مشاهده شده در الگوی پراش شکل (4-16) مربوط به ساختار آلیاژی هستند و هیچیک از آن‌ها بر قله‌های پراش مربوط به عنصر مس یا کبالت منطبق نیست، لذا با افزایش غلظت کبالت تا 33%، همچنان آلیاژ نسبتاً یکنواخت است و خوشه‌های کبالت تشکیل نشده‌اند.

وضعیت در الگوی پراش شکل (4-17) کمی متفاوت است و با آنکه هیچکدام از قله‌های این الگو نیز بر قله‌های مس یا کبالت خالص منطبق نیستند، اما در محل قله (111) سه قله مجزا با شدت‌های قابل مقایسه تشکیل شده است که هر یک ممکن است مربوط به یک ترکیب آلیاژی بخصوص باشد. این قله‌ها در نمای بزرگ شده شکل (4-17)-ب به خوبی مشخص هستند. در محل قله (200) نیز قله‌های دیگری وجود دارند، ولی شدت آن‌ها در مقایسه با قله اصلی کمتر است.



شکل (4-17): الگوی پراش پرتو X برای آلیاژ  $\text{Cu}_{0.42}\text{Co}_{0.58}$ .

داده‌های به‌دست آمده از این دو الگوی پراش، در جدول (4-6) آورده شده است. با افزایش درصد کبالت، میانگین اندازه دانه‌ها از 19/4nm برای آلیاژ  $\text{Cu}_{0.67}\text{Co}_{0.33}$  به 30/3nm برای آلیاژ  $\text{Cu}_{0.42}\text{Co}_{0.58}$  افزایش پیدا کرده است. با افزایش درصد کبالت، میانگین ثابت شبکه از 3/585Å برای آلیاژ  $\text{Cu}_{0.67}\text{Co}_{0.33}$

به  $3,577\text{\AA}$  در آلیاژ  $\text{Cu}_{0/42}\text{Co}_{0/58}$  کاهش یافته است. یادآوری می‌شود که با توجه به اینکه ثابت شبکه کبالت با ساختار fcc ( $3,544\text{\AA}$ ) کمتر از ثابت شبکه مس ( $3,615\text{\AA}$ ) می‌باشد، با افزایش درصد کبالت در آلیاژ، ثابت شبکه کمی کاهش می‌یابد. با دقت مجدد در اعداد به‌دست آمده برای ثوابت شبکه، مشخص می‌گردد که هیچیک از آن‌ها برابر ثابت شبکه مس یا کبالت نیست و عدم تشکیل خوشه‌هایی خالص از این عناصر تائید می‌گردد.

جدول (6-4): اطلاعات به دست آمده از الگوی پراش پرتو x آلیاژهای  $\text{Cu}_{0/42}\text{Co}_{0/58}$  و  $\text{Cu}_{0/67}\text{Co}_{0/33}$ .

ترکیب	جهت پیک (hkl)	زاویه براگ (deg.)	FWHM (deg.)	ثابت شبکه ( $\text{\AA}$ )	اندازه دانه (nm)	کرنش	مساحت زیر قله
$\text{Cu}_{0/67}\text{Co}_{0/33}$	(111)	43,98	0,724	3,563	11,7	$-3,87 \times 10^{-3}$	302
	(200)	50,94	0,401	3,582	21,7	$-1,82 \times 10^{-3}$	174
	(220)	74,58	0,422	3,596	23,4	$-1,19 \times 10^{-3}$	353
	(311)	90,36	0,533	3,598	20,9	$-1,14 \times 10^{-3}$	302
$\text{Cu}_{0/42}\text{Co}_{0/58}$		43,76	0,311	3,580	27,2	$-1,67 \times 10^{-3}$	105
	(111)	44,05	0,179	3,558	47,4	$-9,5 \times 10^{-4}$	41
		44,33	0,271	3,536	31,3	$-1,44 \times 10^{-3}$	75
	(200)	50,86	0,316	3,588	27,5	$-1,44 \times 10^{-3}$	256
	(220)	74,52	0,391	3,599	25,3	$-1,11 \times 10^{-3}$	604
	(311)	90,28	0,487	3,604	22,9	$-1,04 \times 10^{-3}$	522

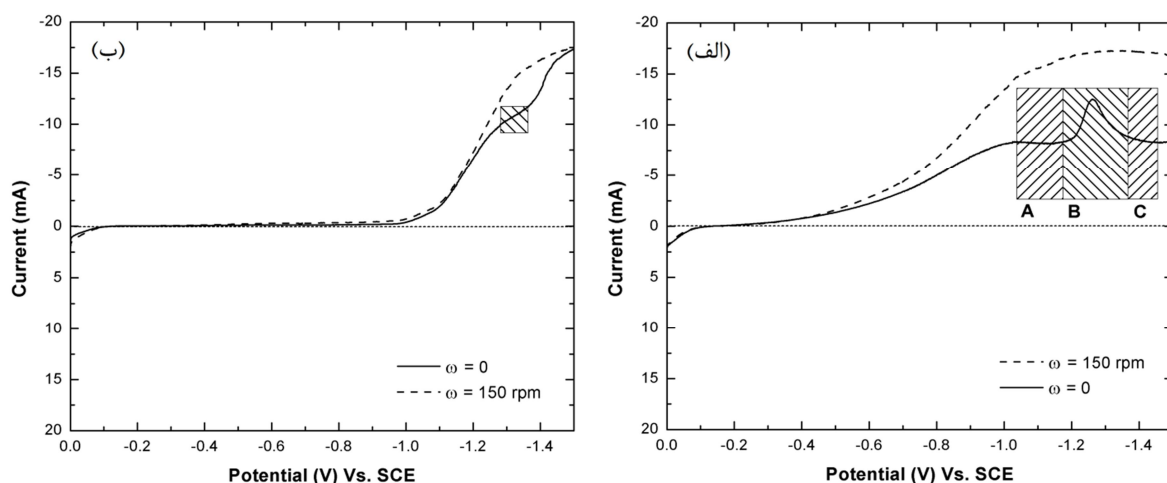
در نهایت دیده می‌شود که با استفاده از الکترولیت‌های 1-3-4، 1-4-4 و 2-4-4 می‌توان محدوده وسیعی از x را در آلیاژهای  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x$  پوشش داد. لازم به ذکر است در ولتاژهای منفی‌تر از  $-1/2$  ولت ترکیب لایه نسبتاً ثابت و برابر ترکیب آن در ولتاژ انباشت  $-1/2$  ولت است [72] که به علت شدیدتر شدن واکنش‌های مزاحم در ولتاژهای منفی‌تر از  $-1/2$  ولت، در این بررسی، از آن‌ها صرف‌نظر شد. ضمناً با افزایش درصد کبالت در ترکیب لایه‌های انباشتی، یکنواختی ترکیب لایه‌ها کاهش می‌یابد و تشکیل خوشه‌های غنی از کبالت محتمل‌تر می‌گردد.



#### 4-5- بررسی اثر هم‌خوردگی الکترولیت به هنگام انباشت بر ترکیب لایه انباشت شده

دیدیم که جریان پخشی نقشی اساسی در تحلیل بررسی اثر ولتاژ انباشت و ترکیب الکترولیت انباشت بر ترکیب لایه رشد داده شده ایفا می‌کند. اکنون این سؤال به نظر می‌آید که اگر به نحوی محدودیت جریان پخشی را حذف کنیم، چه تغییری در ترکیب لایه‌های انباشت شده حاصل می‌شود. برای این کار همانگونه که در فصل دوم ذکر شد، می‌توان الکترولیت را در حین انباشت به هم زد. با این کار شیب غلظت در الکترولیت به وجود نمی‌آید و اثر فرآیند پخشی حذف می‌گردد.

مطابق گذشته پیش از انجام آزمایشات انباشت، باید اثر هم‌خوردگی را در رفتار پتانسیودینامیکی الکترولیت انباشت مورد بررسی قرار دهیم. بدین منظور ابتدا اجزای تشکیل دهنده آن را به طور جداگانه مورد بررسی قرار داده و سپس رفتار مجموع آن‌ها را در نظر می‌گیریم. در شکل (4-18) رفتار پتانسیودینامیکی دو محلول مربوط به سولفات مس با غلظت 0,08 مولار و سولفات کبالت با غلظت 0,24 مولار در دو حالت بدون هم‌خوردگی و در حال هم‌خوردگی با سرعت 150 دور بر دقیقه آورده شده است. در هر دو محلول تری‌سیترات سدیم به عنوان کمپلکس‌دهنده حضور دارد.



شکل (4-18): منحنی ولتامتری چرخه‌ای برای دو محلول شامل (الف) سولفات مس و (ب) سولفات کبالت در دو حالت بدون هم‌خوردگی و در حال هم‌خوردگی با سرعت 150 rpm.

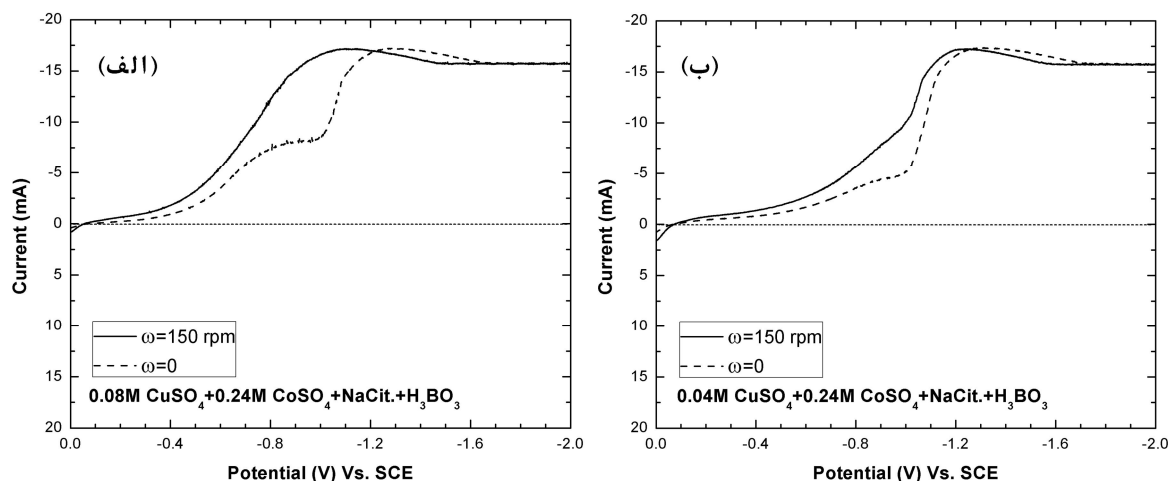
نکته نخست در هر دو شکل آن است که با اعمال هم‌خوردگی، محدوده انباشت مس و کبالت تغییری نداشته است. با دقت در شکل (4-18) الف برای حالت بدون هم‌خوردگی دیده می‌شود که پس از آن که ولتاژ جاووب به محدوده انباشت مس رسید، جریان شروع به افزایش می‌کند و این افزایش تا ناحیه A ادامه می‌یابد و پس از آن در ناحیه A به علت حاکم شدن فرآیند پخش محدود، به مقدار ثابتی میل می‌کند. اما با رسیدن ولتاژ به ناحیه B، دوباره افزایشی در جریان اندازه‌گیری شده مشاهده می‌شود که می‌توان آن را به شروع کاهش ترکیبات مربوط به تری‌سیترات سدیم نسبت داد. در نهایت با رسیدن ولتاژ به ناحیه C فرآیند پخش محدود مجدداً حاکم می‌شود و جریان به مقدار ثابتی میل می‌کند. این تفسیر برای قسمت بدون هم‌خوردگی شکل (4-18) ب نیز صادق است. در ناحیه هاشور خورده روی شکل، فرآیند پخش محدود به تدریج در حال غالب شدن است، اما پیش از غالب شدن کامل آن، کاهش ترکیبات منسوب به تری‌سیترات سدیم رخ می‌دهد و تا پایان بازه مورد بررسی ادامه پیدا می‌کند و در انتهای بازه به تدریج فرآیند پخش محدود حاکم می‌شود.

اما در وضعیتی که محلول‌ها توسط یک همزن مغناطیسی و با سرعت ثابت 150 دور بر دقیقه هم زده می‌شوند، در دو محلول وضعیتی متفاوت پیش می‌آید. با علم به اینکه کاهش ترکیبات منسوب به تری‌سیترات سدیم از حدود 1/2- ولت آغاز می‌شود، می‌توان مشاهده کرد که در محلول سولفات مس (شکل (4-18) الف) اثر هم‌خوردگی، به صورت افزایش جریان خروجی با ضریب تقریباً 2 است. البته این گفته برای محدوده‌ای صادق است که کاهش تری‌سیترات سدیم رخ نمی‌دهد. در ناحیه‌ای که کاهش تری‌سیترات سدیم وجود دارد، نمی‌توان در مورد افزایش جریان نظر کاملی بیان کرد، چرا که بخش مهمی از جریان از کاهش ترکیبات تری‌سیترات سدیم ناشی می‌شود. افزایش مشاهده شده را می‌توان به حضور تعداد بیشتری از یون‌های سولفات مس در نزدیکی الکتروودکار نسبت داد.

با این حال، در ناحیه استراحت ترکیبات تری‌سیترات سدیم، اعمال به هم‌خوردگی تغییر قابل ملاحظه‌ای در جریان اندازه‌گیری شده برای محلول کبالت ایجاد نمی‌کند، زیرا غلظت یون کبالت موجود در محلول، به اندازه کافی بزرگ است و همیشه تعداد یون‌های کبالت موجود در نزدیکی سطح الکتروودکار، بیشتر از تعداد یون‌های احیاشونده است. این موضوع در شکل (4-18) ب به وضوح مشاهده می‌شود.

با توجه به نتایج بالا، می‌توان نتیجه گرفت که با داشتن الکترولیتی که غلظت سولفات مس در آن کمتر از حدود 0/08 مولار و غلظت سولفات کبالت در آن حدود 0/24 مولار است، می‌توان بدون اعمال و با اعمال هم‌خوردگی گستره بزرگی از  $x$  در آلیاژ  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x$  تهیه کرد.

از دو الکترولیت 1-4-4 و 2-4-4 برای بررسی اثر هم‌خوردگی بر ترکیب لایه انباشت شده استفاده شد. در شکل (4-19) منحنی ولتامتری چرخه‌ای این الکترولیت‌ها در دو وضعیت بدون هم‌خوردگی و با اعمال به هم‌خوردگی با سرعت 150 دور بر دقیقه مشاهده می‌شود.



شکل (4-19): منحنی ولتامتری چرخه‌ای در دو وضعیت بدون هم‌خوردگی و در حال هم‌خوردگی الکترولیت برای الف) الکترولیت 1-4-4 و ب) الکترولیت 2-4-4.

همانطور که انتظار می‌رود، در هر دو نمودار، با اعمال هم‌خوردگی جریان در محدوده آغاز انباشت مس تا آغاز انباشت کبالت (از حدود 0/2- ولت تا 1/0- ولت) افزایش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد که رفتار به

علت غیر فعال بودن یون کبالت در این محدوده، مستقیماً به یون مس منتسب می‌شود. بنابراین اعمال هم‌خوردگی به هنگام انباشت، درصد مس را در آلیاژهایی که با شرایط کاملاً یکسان تهیه شده‌اند، افزایش می‌دهد.

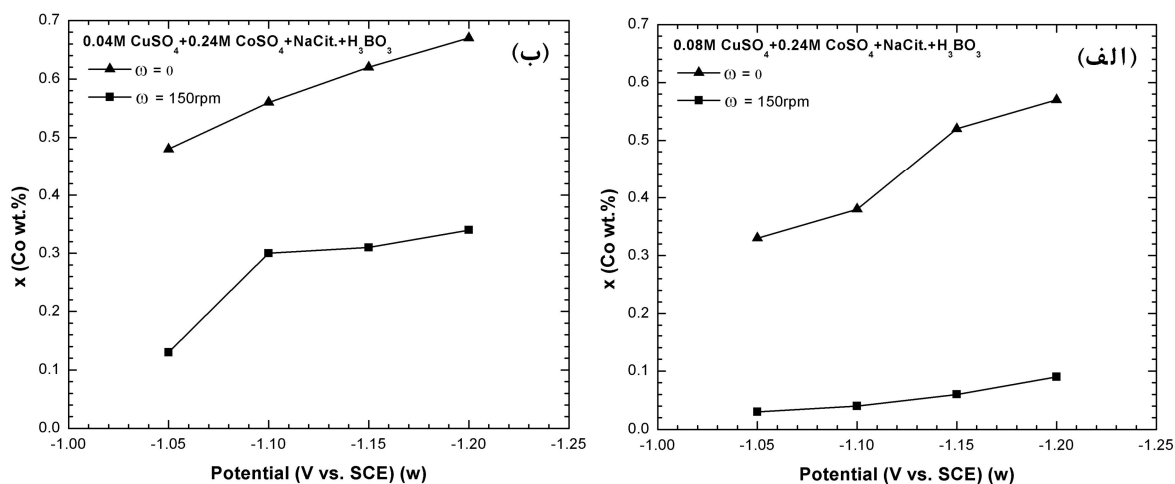
برای تحقیق این موضوع هشت نمونه با استفاده از الکترولیت‌های  $1-4-4$  و  $2-4-4$  در شرایط یکسان و در ولتاژهای  $-1/05$ ،  $-1/1$ ،  $-1/15$  و  $-1/2$  ولت تهیه گردید. همانند نمونه‌های قبل، این نمونه‌ها نیز با ضخامت  $2\mu\text{m}$  و در دمای اتاق رشد داده شده و به هنگام انباشت، حالت به هم‌خوردگی الکترولیت توسط همزن مغناطیسی و با سرعت  $150\text{rpm}$  اعمال گردید. سپس به منظور بررسی ترکیب لایه انباشت‌شده، مجدداً از روش طیف‌سنجی اتمی استفاده گردید که نتایج آن را در جدول (7-4) مشاهده می‌کنید.

جدول (7-4): ترکیب لایه‌های انباشته شده برای بررسی اثر هم‌خوردگی، که با استفاده از AAS تعیین گردیده‌اند.

شماره نمونه	1-5-4	2-5-4	3-5-4	4-5-4	5-5-4	6-5-4	7-5-4	8-5-4
الکترولیت	1-4-4				2-4-4			
ولتاژ انباشت	-1/05	-1/1	-1/15	-1/2	-1/05	-1/1	-1/15	-1/2
در صد مس	97	96	94	91	87	70	69	66
درصد کبالت	3	4	6	9	13	30	31	34

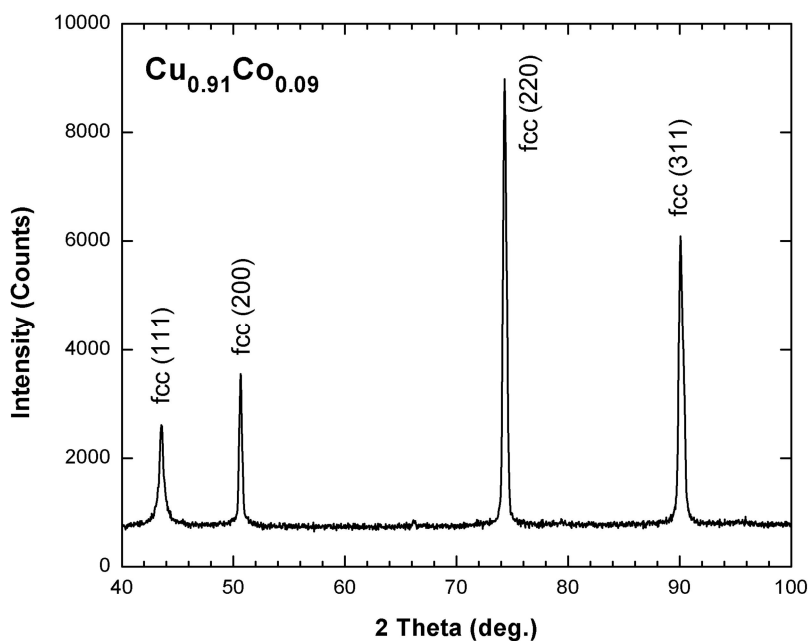
در شکل (20-4) جهت فراهم نمودن امکان مقایسه، نمودار داده‌های بالا، به همراه داده‌هایی که از انباشت در الکترولیت بدون تلاطم تهیه شده‌اند، به‌طور هم‌زمان رسم شده است.

مطابق آنچه مورد انتظار بود، با اعمال هم‌خوردگی درصد عنصر مس در نمونه‌ها بیشتر و متعاقباً درصد کبالت در آن‌ها کمتر شده است. برای تأیید تشکیل ساختار بلوری، در شرایط انباشت جدید که از حالت به هم‌خوردگی استفاده شده است، از نمونه  $4-5-4$  که آلیاژ  $\text{Cu}_{0/91}\text{Co}_{0/09}$  است، الگوی پراش پرتو X تهیه گردید. این الگوی پراش و اطلاعات استخراج شده از آن را به ترتیب در شکل (21-4) و جدول (8-4) مشاهده می‌کنید.



شکل (20-4): اثر هم‌خوردگی بر ترکیب لایه‌های انباشته شده برای الکترولیت (الف) 1-4-4 و (ب) 2-4-4.

همانند الگوی پراش پیشین، این الگو نیز شامل چهار قله است که همگی مربوط به ساختار fcc هستند و مشابه الگوهای پیشین، قله (220) دارای شدت بیشتری است. به‌طور میانگین، اندازه دانه‌ها برابر 22nm و ثابت شبکه برابر  $3/6 \text{ \AA}$  است که با توجه به قانون وگارد، درصد کبالت را در حدود 17% پیش-بینی می‌کند. مجدداً مشاهده می‌شود که این مقدار با آنچه از طیف‌سنجی جذب اتمی به‌دست آمده است، اختلاف زیادی دارد.



شکل (21-4): الگوی پراش پرتو X نمونه 4-3-4 با ترکیب  $\text{Cu}_{0.91}\text{Co}_{0.09}$ .

شاید این سوال مطرح شود که با وجود آنکه می‌توان تغییرات در ترکیب را با تنظیم ولتاژ به دست آورد، چرا باید از حالت به هم خوردگی استفاده شود؟ در جواب می‌توان گفت همانگونه که انتظار داریم، برای نمونه‌هایی که در شرایط هم‌خوردگی الکترولیت رشد داده می‌شوند، ترکیب یکنواخت‌تری بوجود می‌آید. ضمناً با این روش می‌توان با استفاده از یک تک الکترولیت آلیاژی با ترکیب‌های گوناگون تهیه کرد.

جدول (8-4): اطلاعات به دست آمده از الگوی پراش پرتو X نمونه 4-5-4 با ترکیب  $\text{Cu}_{0.91}\text{Co}_{0.09}$ .

مساحت زیر قله	کرنش	اندازه دانه (nm)	ثابت شبکه (Å)	FWHM (deg.)	زاویه براگ (deg.)	جهت پیک (hkl)
957	$-3,09 \times 10^{-3}$	14,8	3,596	0,572	43,56	(111)
905	$-1,45 \times 10^{-3}$	27,2	3,602	0,319	50,65	(200)
3339	$-1,14 \times 10^{-3}$	24,5	3,606	0,402	74,34	(220)
2698	$-1,11 \times 10^{-3}$	21,6	3,609	0,516	90,14	(311)

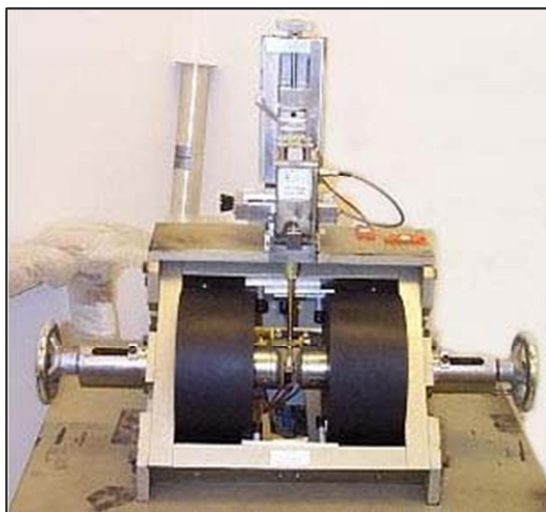
#### 6-4- بررسی اثر زیرلایه و تغییر ترکیب بر خواص مغناطیسی لایه انباشت شده

برای بررسی خواص مغناطیسی لایه رشد داده شده از دستگاه AGFM<sup>1</sup> استفاده شد که تصویری از آن را در شکل (4-22) ملاحظه می‌کنید. این دستگاه با اعمال میدان مغناطیسی به صورت موازی با سطح نمونه یا عمود بر آن، مغناطش حاصله را اندازه‌گیری می‌کند و با استفاده از منحنی پسماند<sup>2</sup> به دست آمده می‌توان برخی خواص مغناطیسی نمونه را مورد بررسی قرار داد.

در ادامه نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری انجام شده توسط این دستگاه را، که در دمای اتاق و با اعمال میدان مغناطیسی عمود به سطح نمونه‌هایی که روی زیرلایه مس و زیرلایه ITO رشد داده شده‌اند، مورد بررسی قرار داده‌ایم.

<sup>1</sup> Alternating Gradient Field Magnetometer

<sup>2</sup> Hysteresis Loop



شکل (4-22): نمایی از دستگاه AGFM.

#### 4-6-1- خواص مغناطیسی لایه‌های انباشت شده بر روی زیرلایه مس

در شکل (4-23) منحنی پسماند نمونه‌های 4-4-4 تا 4-4-4 نشان داده شده است. این نمونه‌ها به-

ترتیب مربوط به آلیاژهای  $\text{Cu}_{0/67}\text{Co}_{0/33}$ ،  $\text{Cu}_{0/62}\text{Co}_{0/38}$ ،  $\text{Cu}_{0/48}\text{Co}_{0/52}$  و  $\text{Cu}_{0/42}\text{Co}_{0/58}$  هستند و ضخامت همه آن‌ها در حدود  $2\mu\text{m}$  است.

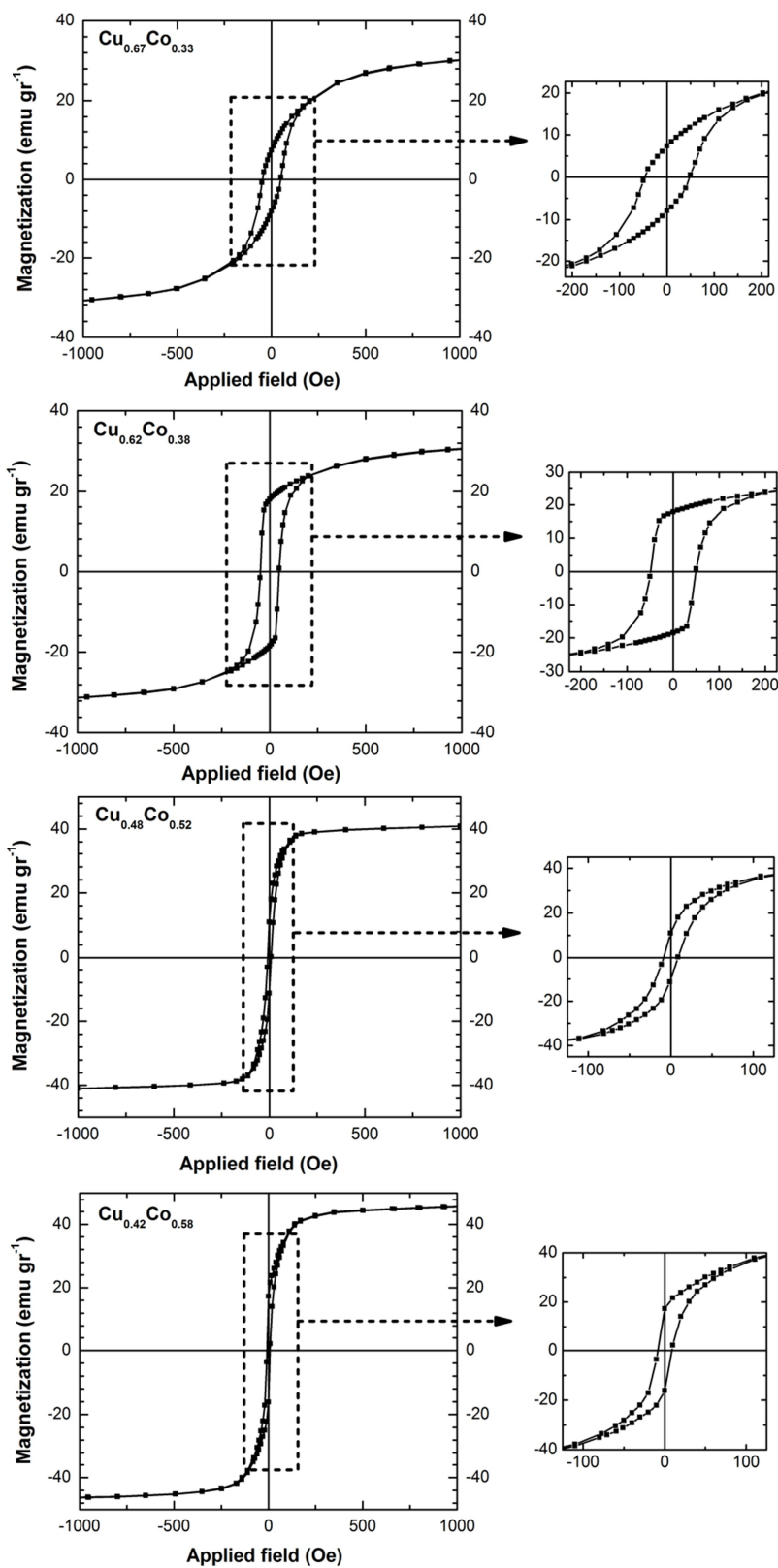
مغناطش پسماند<sup>1</sup>، میدان وادارنده<sup>2</sup>، مغناطش اشباع<sup>3</sup> و نسبت پسماند به مغناطش اشباع برای هر نمونه از نتایج اندازه‌گیری استخراج و در جدول (4-9) ذکر شده است. حلقه پسماند همه لایه‌ها، بیانگر آن است که این لایه‌ها، در دمای اتاق، همگی فرومغناطیس می‌باشند. نسبت پسماند بین 23% و 55% است و اثری از خواص ابرپارامغناطیسی<sup>4</sup> در آن‌ها دیده نمی‌شود. رفتار غیراشباعی در میدان‌های بالا و عدم وجود پسماند و یا میدان وادارندگی، از خصوصیات مواد ابرپارامغناطیسی است [76 و 77]. با توجه به آنکه همه نمونه‌های حاضر دارای پسماند و میدان وادارنده هستند، هیچیک ابرپارامغناطیس به حساب نمی‌آیند.

<sup>1</sup> Remanent Magnetization

<sup>2</sup> Coercive field

<sup>3</sup> Saturated Magnetization

<sup>4</sup> Superparamagnetism



شکل (4-23): منحنی پسماند نمونه‌های 1-4-4 تا 4-4-4 در دمای اتاق.



با مطالعه نمودارهای بدست آمده مشاهده می‌شود که با افزایش درصد کبالت در نمونه‌ها، مغناطش اشباع افزایش پیدا کرده و شیب منحنی پسماند افزایش می‌یابد. این دو تغییر را می‌توان ناشی از افزایش ماده فرومغناطیسی کبالت در ترکیب لایه انباشت شده دانست. به عبارت دیگر با افزایش درصد کبالت، هم جمعیت ممان‌های همسوسده بیشتر می‌شود و هم این ممان‌ها آسان‌تر همسو می‌گردند.

جدول (9-4): داده‌های استخراج شده از نتایج اندازه‌گیری با دستگاه AGFM برای نمونه‌های 1-4-4 تا 4-4-4.

نسبت $M_r/M_s$	میدان وادارندگی $(H_c)$ (Oe)	پسماند $(M_r)$ (emu/gr)	مغناطش اشباع $(M_s)$ (emu/gr)	ترکیب نمونه
0,234	48	7,5	32	$\text{Cu}_{0/67}\text{Co}_{0/33}$
0,558	48	17,85	32	$\text{Cu}_{0/62}\text{Co}_{0/38}$
0,274	8,9	11,2	40,9	$\text{Cu}_{0/48}\text{Co}_{0/52}$
0,345	8,2	16,2	47	$\text{Cu}_{0/42}\text{Co}_{0/58}$

همچنین میدان وادارنده برای آلیاژهای  $\text{Cu}_{0/67}\text{Co}_{0/33}$  و  $\text{Cu}_{0/62}\text{Co}_{0/38}$  بیشتر از آلیاژهای  $\text{Cu}_{0/48}\text{Co}_{0/52}$  و  $\text{Cu}_{0/42}\text{Co}_{0/58}$  است. به عبارت دیگر با افزایش درصد کبالت در ترکیب لایه، میدان وادارنده به طور عمومی کاهش می‌یابد و لایه انباشت شده از نظر مغناطیسی نرم‌تر می‌شود.

#### 4-6-2- خواص مغناطیسی لایه‌های انباشت شده بر روی زیرلایه ITO<sup>1</sup>

به منظور بررسی تاثیر زیرلایه بر خواص مغناطیسی لایه‌های انباشت شده، با استفاده از الکترولیت 4-  
2-4، چهار نمونه در ولتاژهای -1,05، -1,1، -1,15 و -1,2 ولت (نسبت به SCE) و به ضخامت 200nm، بر روی زیرلایه ITO رشد داده شد. سپس ترکیب این نمونه‌ها با استفاده از روش طیف‌سنجی جذب اتمی تعیین گردید که نتایج این اندازه‌گیری به همراه اطلاعات رشد هر یک از لایه‌ها در جدول (4-10) گزارش شده است.

<sup>1</sup> Indium Tin Oxide

جدول (10-4): مشخصات نمونه‌های 1-6-4 تا 4-6-4.

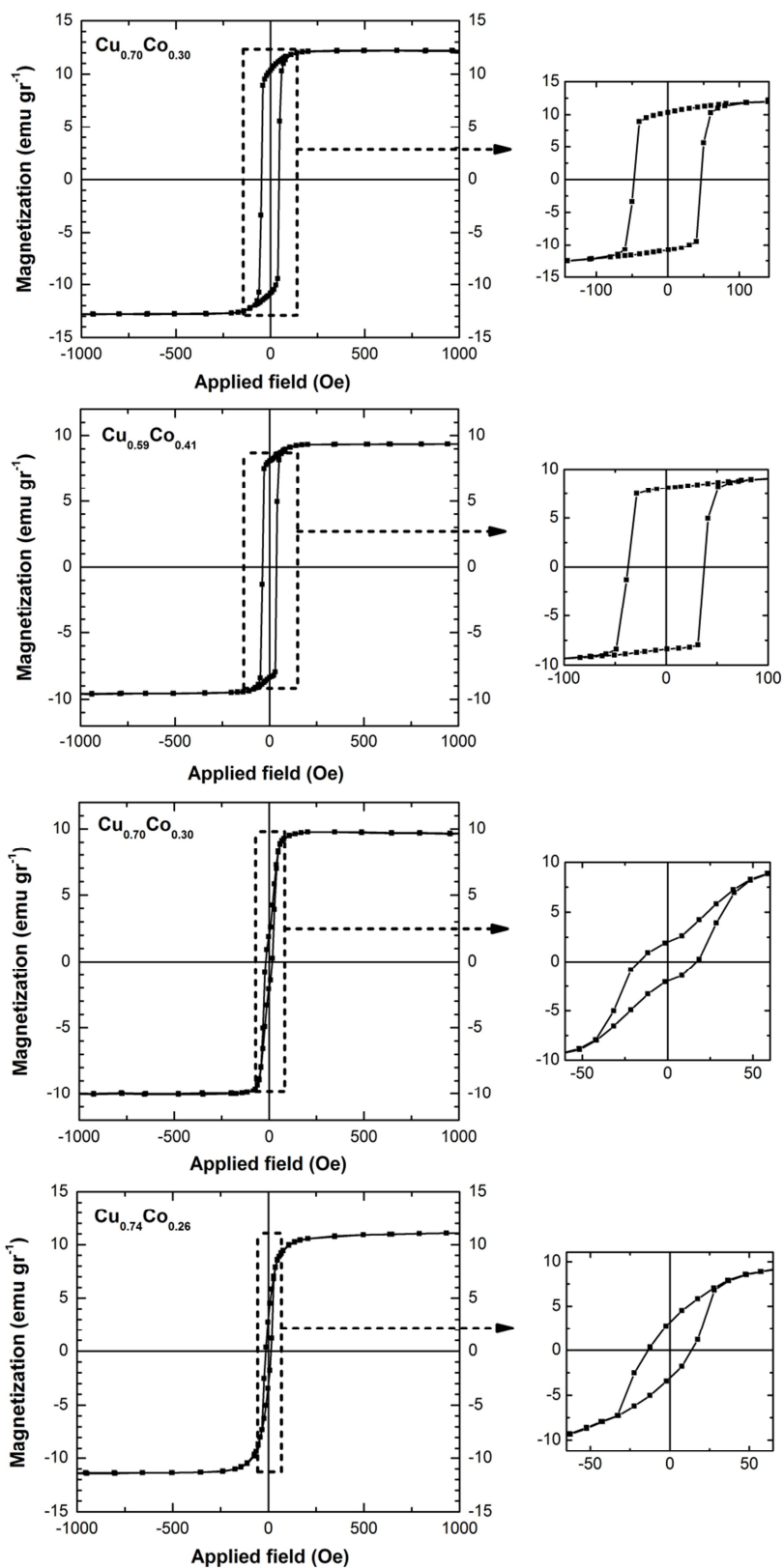
شماره نمونه	الکترولیت	ولتاژ انباشت	درصد مس	درصد کبالت
1-2-6-4		-1,05	70	30
2-2-6-4	2-4-4	-1,1	59	41
3-2-6-4		-1,15	30	70
4-2-6-4		-1,2	26	74

در مرحله بعد مجدداً حلقه پسماند این نمونه‌ها نیز اندازه‌گیری شد. در این اندازه‌گیری نیز میدان مغناطیسی عمود بر سطح نمونه اعمال و اندازه‌گیری‌ها در دمای اتاق انجام شدند. نتایج این اندازه‌گیری‌ها در شکل (24-4) نشان داده شده است. همانند نمونه‌هایی که بر روی زیرلایه مس رشد داده شده‌اند، لایه‌های جدید نیز حلقه پسماند واضحی دارند و در دمای اتاق فرومغناطیسی‌اند، اما مغناطش اشباع همه نمونه‌هایی که روی ITO رشد داده شده‌اند، صرفنظر از ترکیب لایه، از مغناطش اشباع تک تک لایه‌های رشد داده شده روی مس، کمتر است. داده‌های به‌دست آمده از این نمودارها، در جدول (11-4) آورده شده است.

جدول (11-4): داده‌های بدست آمده از AGFM برای نمونه‌های 1-2-6-4 تا 4-2-6-4.

ترکیب نمونه	مغناطش اشباع ( $M_s$ ) (emu/gr)	پسماند ( $M_r$ ) (emu/gr)	میدان وادارندگی ( $H_c$ ) (Oe)	نسبت $M_r/M_s$
$\text{Cu}_{0/70}\text{Co}_{0/30}$	12,2	10,33	47,5	0,847
$\text{Cu}_{0/59}\text{Co}_{0/41}$	9,33	8	38,2	0,857
$\text{Cu}_{0/30}\text{Co}_{0/70}$	9,77	1,2	16,2	0,123
$\text{Cu}_{0/26}\text{Co}_{0/74}$	10,5	2,7	13,6	0,257

مشاهده می‌شود که با افزایش درصد کبالت، مغناطش پسماند و میدان وادارندگی کاهش می‌یابد و نسبت پسماند به مغناطش اشباع در محدوده 12 تا 85% است. در همه این نمونه‌ها، شکل حلقه پسماند نسبت به نمونه‌هایی که روی زیرلایه مس بودند، به حالت چهارگوشی نزدیک شده است. براساس مدل



شکل (24-4): منحنی پسماند نمونه‌های 1-2-6-4 تا 4-2-6-4 در دمای اتاق.

کوی-انز<sup>1</sup> [78] نمونه‌هایی که ضخامت کمتری دارند، حلقه پسماند چهارگوشی‌تری دارند و از این رو چهارگوشی شدن نمونه‌های رشد داده شده روی زیرلایه ITO را می‌توان به ضخامت کمتر آن‌ها در مقایسه با نمونه‌های قبل، نسبت داد.

هرچند که با توجه به تفاوت ضخامت لایه‌های انباشت شده روی زیرلایه ITO با لایه‌های انباشت شده روی زیرلایه مس، امکان دارد که مقایسه درست نباشد، اما نمونه‌های 1-2-6-4 تا 4-2-6-4 عموماً سریعتر از نمونه‌های 1-4-4 تا 4-4-4 به اشباع می‌رسند و به عبارت دیگر از نظر مغناطیسی نرم‌تر شده‌اند. این موضوع احتمالاً به غیرمغناطیسی بودن ITO و دیامغناطیس بودن زیرلایه مسی و اثر مخرب آن به هنگام اندازه‌گیری مغناطش مربوط است، چرا که به هنگام اندازه‌گیری مغناطش، با افزایش میدان مغناطیسی خارجی، مغناطش حاصل از زیرلایه مسی در منحنی پسماند، به صورت خطی با شیب تقریباً ثابت افزایش می‌یابد و به همین دلیل حصول مغناطش اشباع به تعویق می‌افتد. برای رفع این مشکل می‌توان خط مغناطش زیرلایه مس را از داده‌های اندازه‌گیری شده کسر نمود.

#### 4-7- بررسی افزودنی سدیم ساخارین بر مورفولوژی سطح آلیاژهای Co-Cu

ساخارین ترکیبی سفید، بلوری و آروماتیک است که در سال 1979 به‌طور تصادفی توسط رمسن<sup>2</sup> و فالبرگ<sup>3</sup> کشف گردید. ساخارین<sup>4</sup> خالص صدها برابر از شکر شیرین‌تر است و به‌سختی در آب حل می‌شود، اما نمک سدیم آن (سدیم ساخارین<sup>5</sup>) راحت‌تر در آب حل می‌شود.

اثر سدیم ساخارین روی افزایش همواری سطح در آلیاژهای گوناگون مورد بررسی قرار گرفته

<sup>1</sup> Kooy-Enz

<sup>2</sup> Remsen

<sup>3</sup> Fahlberg

<sup>4</sup> Saccharin

<sup>5</sup> Sodium Saccharin

است [71,79 و 80] و مشخص گردیده که این ترکیب، به کاهش استرس کمک می‌کند.

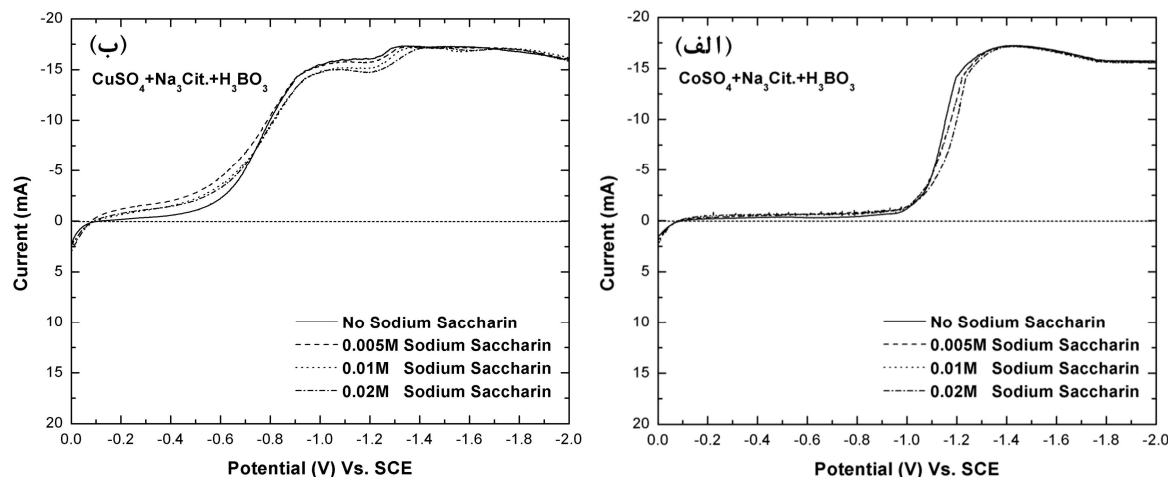
همانند بررسی‌های گذشته، تهیه منحنی ولتامتری چرخه‌ای از اجزای تشکیل دهنده محلول، نقطه شروع است. به این منظور محلول‌های 1-7-4 تا 8-7-4 برای بررسی تاثیر افزودن سدیم ساخارین بر رفتار پتانسیودینامیکی منفرد یون‌های مس و کبالت تهیه گردید. ترکیب این محلول‌ها در جدول (12-4) آورده شده است.

جدول (12-4): ترکیب الکترولیت‌های استفاده شده برای بررسی اثر سدیم ساخارین بر رفتار پتانسیودینامیک منفرد یون‌های مس و کبالت.

Sodium Saccharin	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Na <sub>3</sub> Cit.	CuSO <sub>4</sub>	CoSO <sub>4</sub>	شماره محلول		
-	0,1	0,6	-	0,24	1-7-4		
0,005					2-7-4		
0,01					3-7-4		
0,02					4-7-4		
-			0,16	-			5-7-4
0,005							6-7-4
0,01							7-7-4
0,02							8-7-4

منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای تهیه شده از این محلول‌ها در شکل (25-4) مشاهده می‌شود. با افزودن سدیم ساخارین به محلولی که تنها یون فلزی موجود در آن کبالت است، تغییر محسوسی در رفتار پتانسیودینامیک آن ایجاد نمی‌شود و همگی منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای تقریباً بر هم منطبق هستند (شکل (25-4)-الف). اما اضافه کردن سدیم ساخارین به محلول یون مس می‌تواند دو تاثیر عمده داشته باشد، اولاً این ماده می‌تواند به طور کلی پتانسیل انباشت مس را کاهش دهد و ثانیاً با افزایش غلظت سدیم ساخارین در محلول، اندازه جریان پخشی کاهش می‌یابد (شکل (25-4)-ب). این کاهش را می‌توان به حضور مولکول سنگین سدیم ساخارین و تاثیر آن در کاهش سرعت فرآیند پخشی نسبت داد، چرا که به علت کم بودن غلظت مس، فرآیند پخشی نقشی اساسی در رفتار آن دارد. از آنجا که این

تغییرات در شکل (4-25) الف مشاهده نمی‌شود، نمی‌توان آن‌ها را به محصولات حاصله از ترکیب سدیم ساخارین با تری سدیم سیترات و اسید بوریک نسبت داد.



شکل (4-25): منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای الف) محلول‌های 1-7-4 تا 4-7-4 و ب) محلول‌های 5-7-4 تا 8-7-4.

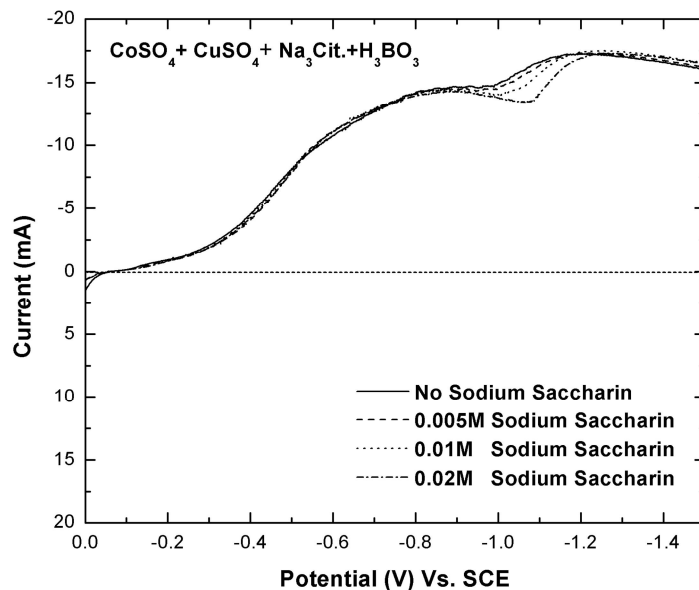
اکنون توانایی تحلیل منحنی ولتامتری چرخه‌ای الکترولیت‌های انباشت را داریم. ترکیب الکترولیت‌های انباشت که در جدول (4-13) گزارش شده است، در بردارنده هر دو یون فلزی است. در این الکترولیت‌ها، غلظت همه اجزای الکترولیت ثابت و غلظت افزودنی سدیم ساخارین به عنوان پارامتر مورد بررسی متغیر است.

جدول (4-13): ترکیب الکترولیت‌های استفاده شده برای بررسی اثر افزودنی سدیم ساخارین بر مورفولوژی سطح.

Sodium Saccharin	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{Na}_3\text{Cit.}$	$\text{CuSO}_4$	$\text{CoSO}_4$	شماره محلول
-					9-7-4
0,005					10-7-4
0,01	0,1	0,6	0,16	0,24	11-7-4
0,02					12-7-4

منحنی ولتامتری چرخه‌ای این چهار محلول در شکل (4-26) آورده شده است و همانطور که مشاهده می‌شود، تقریباً رفتاری برابر مجموع رفتار اجزای منفرد از خود نشان می‌دهند. می‌توان دید که افزودنی سدیم ساخارین، روی رفتار الکترولیت در ناحیه -0,9 ولت تا -1,2 ولت تاثیر دارد. در این ناحیه،

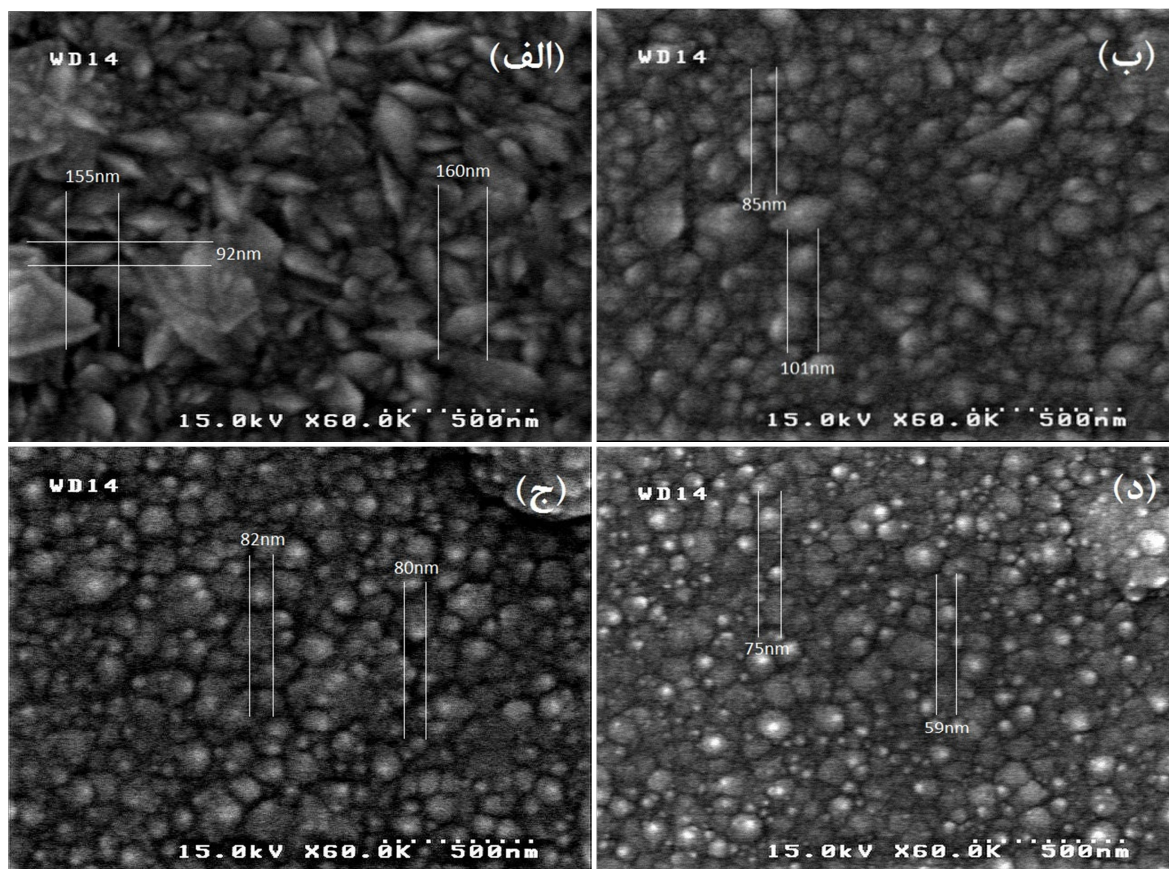
با افزایش غلظت سدیم ساخارین، اندازه جریان پخشی ناشی از کاهش یون مس کاهش می‌یابد، اما از آنجا که افزودن سدیم ساخارین تاثیری بر رفتار پتانسیودینامیکی یون کبالت ندارد، افزایش جریان ناشی از کاهش یون کبالت در این ناحیه، همواره مقدار ثابتی است. لذا با افزایش غلظت سدیم ساخارین، به تدریج دره‌ای در منحنی ولتامتری چرخه‌ای الکترولیت انباشت ایجاد می‌شود.



شکل (4-26): منحنی ولتامتری چرخه‌ای الکترولیت‌های انباشت شامل سدیم ساخارین.

پس از بررسی رفتار پتانسیودینامیک، انباشت لایه‌های آلیاژی  $\text{Cu}_{0.78}\text{Co}_{0.22}$  انجام شد. انباشت در دمای اتاق، بدون حضور تلاطم در الکترولیت، در pH ثابت در حدود  $3/8$  و تحت ولتاژ انباشت ثابت  $-1/2$  ولت نسبت به الکتروکالومل صورت گرفت. به منظور فراهم نمودن امکان مقایسه، فرآیندهای رشد در شرایط یکسان صورت گرفت و تنها در ترکیب الکترولیت، غلظت سدیم ساخارین تغییر داده شد. چهار نمونه با شرایط فوق و با استفاده از الکترولیت‌های  $9-7-4$  تا  $12-7-4$  رشد داده شدند و جهت بررسی تاثیر سدیم ساخارین بر مورفولوژی آن‌ها، تصاویر FESEM تهیه گردیدند. در شکل (4-27) تصاویر سطح از چهار نمونه که در الکترولیت‌هایی با غلظت‌های صفر،  $0/005$  مولار،  $0/01$  مولار و  $0/02$  مولار رشد داده شده‌اند، آورده شده است.

مشاهده نمونه‌های تهیه شده نشان می‌دهد نمونه‌هایی که در الکترولیت‌های شامل سدیم ساخارین رشد داده شدند، براق‌تر از نمونه‌های دیگر هستند. همانطور که در شکل‌های (4-27) مشاهده می‌شود، در نمونه‌ای که از الکترولیت بدون سدیم ساخارین تهیه شده است، دانه‌ها شکلی تیز و لبه‌دار دارند، اندازه آن‌ها بزرگتر است و از نظر اندازه توزیع غیریکنواختی دارند. اما با افزایش مقدار سدیم ساخارین در الکترولیت انباشت، دانه‌ها تقریباً کروی شکل شده‌اند، اندازه متوسط آن‌ها نیز کاهش یافته است و توزیع اندازه آن‌ها یکنواخت‌تر شده است. به طوری که در نمونه با بیشترین غلظت سدیم ساخارین در مقایسه با دیگر نمونه‌ها، هموارترین سطح حاصل شده است.

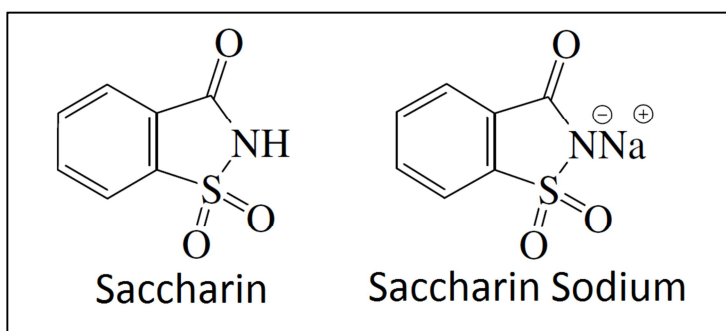


شکل (4-27): تصویر FESEM سطح با بزرگنمایی 60000 برابر برای نمونه تهیه شده از الکترولیت (الف) بدون (ب) 0,005 مول (ج) 0,01 مول و (د) 0,02 مول سدیم ساخارین در شرایط انباشت یکسان.



دانه‌های نمونه الف شکلی کروی ندارند و ابعاد متوسط دانه‌های آن حدود  $100\text{nm} \times 150\text{nm}$  است. اما در سه نمونه دیگر دانه‌ها تقریباً کروی هستند و اندازه متوسط دانه‌ها در نمونه‌های (ب)، (ج) و (د) به ترتیب برابر حدود  $90\text{nm}$ ،  $80\text{nm}$  و  $70\text{nm}$  است که کاهش اندازه دانه‌ها را به خوبی نشان می‌دهد.

ساختارین یکی از بهترین کاهش‌دهنده‌های استرس درونی است و معمولاً به کاهش ناهموازی‌های لایه انباشت شده کمک می‌کند [81 و 82]، ساختار مولکولی سدیم ساختارین مشابه ساختارین است با این تفاوت که اتم‌های سدیم جایگزین پیوند هیدروژن - نیتروژن شده‌اند. ساختار این دو مولکول در شکل (4-28) آورده شده است. بنابراین می‌توان انتظار داشت که سدیم ساختارین در لایه انباشتی اثر مشابهی داشته باشد. تفاوت عمده سدیم ساختارین و ساختارین در حلالیت‌پذیری بیشتر سدیم ساختارین است [71].

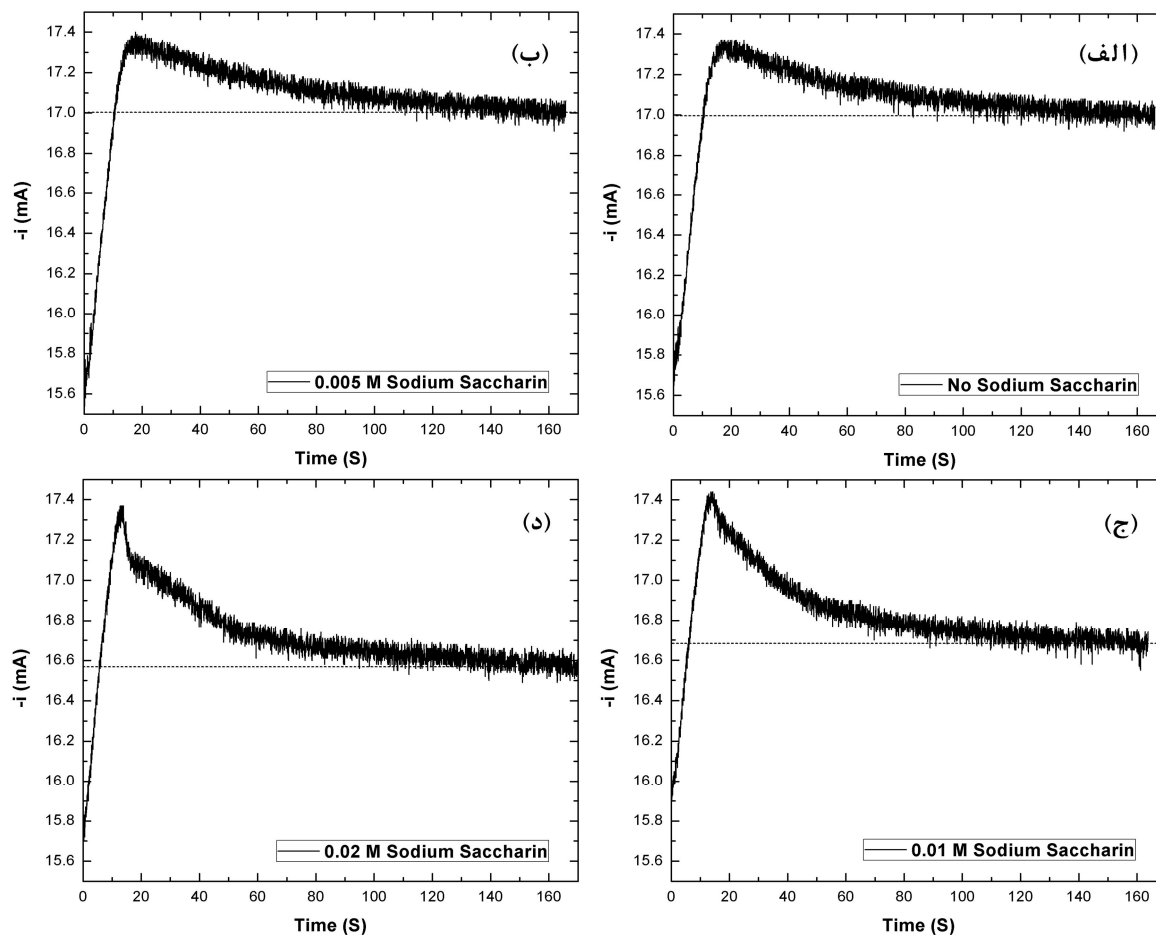


شکل (4-28): ساختار مولکول‌های ساختارین و سدیم ساختارین [41]

این مولکول آلی که جرم مولکولی بزرگی دارد، در مکان‌هایی که به هنگام رشد فعال هستند، جذب می‌شود و سرعت رشد را در همه این مکان‌ها یکسان می‌کند و به تشکیل یک ساختار هموارتر و منظم‌تر کمک می‌کند [51]. علاوه بر آن، سدیم ساختارین با کاهش استرس‌های داخلی در لایه انباشت شده، اندازه دانه‌ها را یکنواخت‌تر می‌کند [83 و 84] و بدین ترتیب، آلیاژ انباشت شده ظاهری براق‌تر پیدا می‌کند.

در شکل (4-29) نمودار جریان - زمان برای انباشت نمونه‌های بالا نمایش داده شده است. با آنکه اندازه جریان حالت پایدار برای شکل الف و ب که به ترتیب مربوط به الکترولیت‌های بدون سدیم ساختارین و با  $0,005$  مولار هستند، تفاوت محسوسی ندارد اما با افزایش سدیم ساختارین در ترکیب الکترولیت

(شکل ج و د) می‌توان دید که اندازه جریان حالت پایدار کاهش می‌یابد. بنابراین احتمالاً بین این کاهش و افزایش همواری سطح رابطه‌ای وجود دارد. حضور این مولکول سنگین آلی، باعث کاهش سرعت فرآیند پختی می‌شود و چگالی جریان انباشت را در شرایط انباشت یکسان کاهش می‌دهد، بنابراین کاتیون‌ها با سرعت کمتر به سطح رسیده و به هنگام احیاء در سطح زیرلایه توزیع یکنواخت‌تری پیدا می‌کنند. معمولاً هرچه چگالی جریان انباشت کمتر باشد، کیفیت لایه انباشتی بهتر خواهد بود، علیرغم آنکه زمان انباشت طولانی‌تر می‌شود [23]. لازم به ذکر است که حضور ساخارین در الکترولیت هیچ اثری روی ترکیب آلیاژهای دوتایی ندارد [71 و 85].



شکل (4-29): نمودار جریان زمان برای نمونه‌های تهیه شده برای بررسی افزودنی سدیم ساخارین

## 4-8- نتیجه‌گیری

قبل از رشد لایه‌های آلیاژی  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x$  به روش الکتروانباشت که هدف این پروژه است، به‌منظور آگاهی از محدوده مطلوب انباشت و کمینه نمودن واکنش‌های مزاحم، ابتدا به بررسی رفتار پتانسیودینامیکی یون‌های موجود در الکترولیت انباشت به صورت جداگانه و در حضور یکدیگر پرداخته شد. این امر مشخص نمود که یون مس در ولتاژهای کمتر از  $-0/4$  ولت و یون کبالت در ولتاژهای کمتر از  $-0/95$  ولت انباشت می‌شوند. ضمن اینکه مناسب است ولتاژ انباشت، کمتر از  $-1/2$  ولت اختیار نشود، زیرا واکنش‌های مزاحم شدت بیشتری پیدا می‌کنند و خطای محاسبات جرم و ضخامت لایه انباشت‌شده را افزایش می‌دهند. بنابراین برای آنکه از الکترولیتی شامل یون‌های مس و کبالت، لایه‌ای آلیاژی با ترکیب  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x$  به‌دست آوریم، ولتاژ انباشت را در محدوده  $-1/0$  تا  $-1/2$  تغییر دادیم.

اندازه‌گیری انجام شده با استفاده از روش طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS) مشخص کرد که با کاهش ولتاژ انباشت، درصد کبالت در ترکیب لایه انباشت شده افزایش می‌یابد. علاوه بر آن، با کاهش درصد یون مس در الکترولیت انباشت، در صد کبالت لایه افزایش و با اعمال هم‌خوردگی به هنگام انباشت، درصد کبالت در لایه انباشت شده کاهش می‌یابد. با در نظر گرفتن شرایط فوق می‌توان لایه‌ای با ترکیب موردنظر تهیه کرد.

در هر مرحله با تهیه الگوی پراش پرتو X (XRD)، تشکیل ساختار مورد تأیید قرار گرفت و در هیچیک از الگوهای بدست آمده اثری از قله‌های پراش مربوط به عنصر مس یا کبالت مشاهده نگردید. در ادامه با توجه به این الگوهای پراش پرتو X، اندازه بلورک‌ها، در محدوده 20 الی 30nm به‌دست آمد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) تهیه شده از این نمونه‌ها، نشان‌دهنده دانه‌هایی غیرکروی با توزیع نایک‌نواخت و با ابعاد متوسط حدود 130nm بود.

اندازه‌گیری مغناطیسی AGFM نیز نشان‌دهنده حلقه پسماند برای همه نمونه‌ها بود که بیانگر فرومغناطیس بودن این لایه‌ها است. علاوه بر اینکه مشاهده شد با افزایش درصد کبالت در لایه انباشت-شده، مغناطش اشباع افزایش و میدان وادارندگی کاهش می‌یابد و با کاهش ضخامت لایه، حلقه‌های پسماند چهارگوشی‌تر می‌شوند.

در این بین نمونه‌هایی که بر زیرلایه مس انباشت شده بودند، عملاً دیرتر از نمونه‌های انباشت‌شده بر زیرلایه ITO به اشباع رسیدند که یکی از دلایل اصلی این موضوع، دیامغناطیس بودن عنصر مس و غیرمغناطیسی بودن ITO است.

درنهایت با افزودن سدیم ساخارین به الکترولیت انباشت، با تهیه تصاویر FESEM مشخص گردید که حضور سدیم ساخارین، به‌طور کاملاً مشخصی همواری را در سطح لایه‌های انباشت‌شده افزایش می‌دهد و با افزایش غلظت آن، همواری سطح لایه‌ها نیز افزایش می‌یابد. اندازه متوسط دانه‌ها از حدود 150nm برای نمونه‌ای که از الکترولیت بدون سدیم ساخارین تهیه شده، به حدود 70nm برای نمونه‌ای که در الکترولیت آن 0/02 مولار سدیم ساخارین وجود دارد، کاهش یافته، شکل دانه‌ها کروی‌تر می‌شوند و توزیع اندازه آن-ها یکنواخت‌تر می‌شود. اما حضور سدیم ساخارین تغییر قابل صرفنظری در رفتار پتانسیودینامیکی و ترکیب آلیاژهای انباشت شده به‌وجود می‌آورد.

## مراجع

- [1] E.I. Cooper et al. (2005) "Recent developments in high-moment electroplated materials for recording heads". *IBM. J. Res. Develop.* **49** 103.
- [2] Osaka T., Asahi T., Kawaji J., Yokoshima T. (2005) "Development of high-performance magnetic thin film for high-density magnetic recording" *Electrochim. Acta* **50** 4576.
- [3] Berkowitz A. E., Mitchell J. R., Carey M. J., Young A. P., Zhang S., Spada F. E., Parker F. T., Hutten A., Thomas G. (1992) "Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys" *Phys. Rev. Lett.* **68** 3745.
- [4] Xiao J. Q., Jiang J. S., Chien C. L. (1992) "Numerical verification of scaling for scattering from fractons" *Phys. Rev. Lett.* **68** 2472.
- [5] Demenco A. V., Maslii A. I., Boldyrev V. V. (1995) *J. Mater. Synth. Proc.* **3** 303.
- [6] O'Keeffe A. P., Kasiutich I., Schwarzacher W., de Olivera L. S., Pasa A. A. (1998) "Giant magnetoresistance in multilayers electrodeposited on *n*-Si" *Appl. Phys. Lett.* **73** 1002.
- [7] Hart R., Midgley P. A., Wilkinson A. , Schwarzacher W. (1995) "Single-crystal magnetic metal films on GaAs grown by electrodeposition" *Appl. Phys. Lett.* **67** 1316.
- [8] Prinz G. A. (1992) "Magnetic anisotropy in epitaxial metal films" *Ultramicroscopy* **47** 346.
- [9] Attenborough K., Boeve H., De Boeck J., Borghs G., Celis J. P. (1999) "Electrodeposited spin valves on *n*-type GaAs" *Appl. Phys. Lett.* **74** 2206.
- [10] Schwazacher W., Lashmore D. S. (1996) "Giant magnetoresistance in electrodeposited films" *IEEE Trans. Magn.* **32** 3133.

- 
- [11] Fert A., Piraux L. (1999) "Magnetic nanowires" *J. Magn. Magn. Mater.* **200** 338.
- [12] Parkin S. S. P. , Li Z. G., Smith D. J. (1991) "Giant magnetoresistance in antiferromagnetic Co/Cu multilayers" *Appl. Phys. Lett.* **58** 2710.
- [13] Nabiyouni G. (1997) PhD thesis, *Giant Magnetoresistance in Electrodeposited Multilayers*, Place: Department of Physics, Bristol University, UK.
- [14] Schwarzacher W., Attenborough K., Michel A., Nabiyouni G., Meier J. P. (1997) "Electrodeposited nanostructures" *J. Magn. Magn. Mater.* **165** 23.
- [15] Bakonyi I., Toth-Kadar E., Toth J., Becsei T. (1998) "Magnetic and electrical transport properties of electrodeposited Ni-Cu alloys and Ni<sub>81</sub>Cu<sub>19</sub>/Cu multilayers" *J. Phys. Condens. Matter* **11** 963-973.
- [16] Tury B. Lakatos-Varsanyi M. Roy S. (2006) "Ni-Co alloys plated by pulse currents" *Surf. Coat. Technol.* **200** 6713–6717.
- [17] Dulal S.M.S.I., Charles E.A., Roy S. (2004) "Characterisation of Co-Ni(Cu)/Cu multilayers deposited from a citrate electrolyte in a flow channel cell" *Electrochim. Acta* **49** 2041.
- [18] Pushpavanam M., K. Balakrishnan (1996) "Zinc-nickel alloy deposition in the presence of citrate ions" *J. Appl. Electrochem.* **26** 1065-1069.
- [19] Williams J.M., Blythe H.J., Fedosyuk V.M. (1996) "An investigation of electrodeposited granular CuFe alloyed films" *J. Magn. Magn. Mater.* **155** 355-357.
- [20] Watanabe D., Watanabe C., Monzen R. (2009) "Determination of the interface energies of spherical, cuboidal and octahedral face-centered cubic precipitates in Cu-Co, Cu-Co-Fe and Cu-Fe alloys" *Acta Materialia* **57** 1899–1911.
- [21] Pane S., Gomez E., Valles E. (2006) "Magnetoresistive granular Cu-Co-Ni coatings prepared by electrodeposition" *J. Electroanal Chem.* **596** 87–94.

- [22] Guillon I., Servant C., Lyon O. (2005) "Phase transformations in a Co-Cu-Ni alloy" *Acta Materialia* **53** 2469–2483.
- [۲۳] ذاکرین، م، 1386، پایان نامه ارشد، ساخت و مطالعه نانوساختار فیلم‌های بس‌لایه‌ای *Co-Cu/Cu* تهیه شده به روش الکتروانباشت، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز.
- [24] Massalsky T. B. (1986) "Binary Alloy Phase Diagram", ASM 760.
- [25] Kneller E. (1962) "Magnetic Moment of Co-Cu Solid Solutions with 40 to 85% Cu" *J. Appl. Phys.* **33S** 1355.
- [26] Gente C., Oehring M., and Bormann R. (1993) "Formation of thermodynamically unstable solid solutions in the Cu-Co system by mechanical alloying" *Phys. Rev. B* **48** 13244.
- [27] Huang J. Y., Yu Y. D., Wu Y. K., Li D. X., and Ye H. Q. (1997) "Microstructure and homogeneity of nanocrystalline Co-Cu supersaturated solid solutions prepared by mechanical alloying" *J. Mater. Res.* **12** 936.
- [28] Xiao J.Q., Samuel Jiang J., and Chien C. L. (1992) "Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems" *Phys. Rev. Lett.* **68** 3749.
- [29] Agostinelli E., Allia P., Caciuffo R., Fiorani D., Rinaldi D., Testa A. M., Tiberto P., and Vinai F. (1997) *Mater. Sci. Forum* **705** 235-238.
- [30] Yoo Y. J., Yu S. C., and Kim W. T. (2001) "Co-existing magnetic phases of nano-scaled granular Co<sub>20</sub>Cu<sub>80</sub> alloy system" *Mater. Sci. Eng. A* **928** 304-306.
- [31] Kelly J.J., Bradley P.E., Landolt D. (2000) "Additive Effects during Pulsed Deposition of Cu-Co Nanostructures" *J. Electrochem. Soc.* **147** (8) 2975.
- [32] Pattanaik G.R., Pandya D.K., Kashyap S.C. (2002) "Preparation of Cu-Co Alloy Thin Films on n-Si by Galvanostatic DC Electrodeposition" *J. Electrochem. Soc.* **149** (7) C363.

- [33] Liu Q., Min J.H., Cho J.U., Kim Y.K. (2005) "The pH dependence of Co-Cu alloy thin films fabricated on amorphous substrate by DC electrodeposition" *IEEE Trans. Magn.* **41** (2) 930.
- [34] Gomez E., Labarta A., Lorente A., Valles E. (2004) "Annealing of Electroplated Co-Cu Films to Induce Magnetoresistance" *J. Electrochem. Soc.* **151** (11) C731.
- [35] Blythe H.J., Fedosyuk V.M. (1996) "Thermoremanence and zero-field-cooled susceptibility measurements of electrodeposited granular CuCo alloys" *J. Magn. Mater.* **155** 352.
- [36] Pattanaik G.R., Pandya D.K., Kashyap S.C. (2001) "Giant magnetoresistance in Cu-Co films electrodeposited on n-Si" *J. Magn. Mater.* **234** 294.
- [۳۷] پیرون د. ل. (1378) « الکتروشیمی خوردگی », ترجمه محمد علی گلغذار، اصفهان: مرکز نشر دانشگاه صنعتی اصفهان.
- [38] Kazeminezhad I. (2001) PhD thesis, *Growth and characterization of Ni<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub> alloy films, Ni<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>/Ni<sub>y</sub>Cu<sub>1-y</sub> multilayers and nanowires.*, Place: Department of Physics, Bristol University, UK.
- [۳۹] سوالونی ه. (1383) « مبانی علم سطح در نانوفناوری، جلد اول », تهران: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.
- [40] McNaught A. D., Wilkinson A., (1997) "IUPAC, Compendium of Chemical Terminology: IUPAC Recommendations", Blackwell Science: Oxford, England; Malden, MA, USA.
- [41] Lide D.R. (2003) *Handbook of chemistry and Physics 84<sup>th</sup> Ed.*, CRC Press, pp 1217-1227.
- [42] Zoski C. G. (2007) *Handbook of electrochemistry*, Elsevier, UK, pp 4.



- 
- [43] Wang J. (2006) *Analytical Electrochemistry*, John Wiley & Sons, New Jersey.
- [44] Newman J., Thomas-Alyea K. E. (2004), *Electrochemical Systems*, 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, pp 137.
- [45] Petet L., Liu Q., Kerner Z., Bakonyi I. (2004) "Relevance of the potentiodynamic method in parameter selection for pulse-plating of Co–Cu/Cu multilayers" *Electrochim. Acta* **49** 1513–1526.
- [46] Fedosyuk V. M., Kasyutich O. I., Ravinder D., Blythe H.J. (1996) "Giant magnetoresistance in granular electrodeposited CuCo films" *J. Magn. Mag. Mater.* **156** 345.
- [47] Zaman H., Yamada A., Fukuda H., Ueda Y. (1998) "Magnetoresistance Effect in Co-Ag and Co-Cu Alloy Films Prepared by Electrodeposition" *J. Electrochem. Soc.* **145** 565.
- [48] Ueda Y., Hataya N., Zaman H. (1996) "Magnetoresistance effect of Co/Cu multilayer film produced by electrodeposition method" *J. Magn. Mag. Mater.* **156** 350-352.
- [49] Jyoko Y., Kashiwabara S., Hayashi Y. (1997) "Preparation of Giant Magnetoresistance Co/Cu Multilayers by Electrodeposition" *J. Electrochem. Soc.* **144** L5.
- [50] Gomez E., Pane S., Valles E. (2005) "Electrodeposition of Co–Ni and Co–Ni–Cu systems in sulphate–citrate medium" *Electrochim. Acta* **51** 146–153.
- [51] Zarpellon J., Jurca H. F., Klein J. J., Schreiner W. H., Mattoso N., Mosca D. H. (2007) "Electrodeposition of Fe thin films on Si(1 1 1) surfaces in the presence of sodium saccharin" *Electrochim. Acta* **53** 2002–2008.

- 
- [52] Liu Q.X., Peter L., Toth J., Kiss L. F., Cziraki A., Bakonyi I. (2004) "The role of nucleation in the evolution of giant magnetoresistance with layer thicknesses in electrodeposited Co–Cu/Cu multilayers" *J. Magn. Magn. Mater.* **280** 60–74.
- [53] Ghosh S. K., Bera T., Saxena C., Bhattachaya S., Dey G. K. (2009) "Effect of pulse plating and additive on phase separation in Cu–Co nano-granular alloys" *J. Alloys Comp.* **475** 676–682.
- [54] Safak M., Alper M., Kockar H. (2009) "Parameters affecting microstructure and magnetoresistance of electrodeposited Co–Cu alloy films" *J. Magn. Magn. Mater.* **304** e784–e786.
- [55] Kim S. H., Sohn H. J., Joo Y. C., Kim Y. W., Yim T. H., Lee H. Y. Kang T. (2005) "Effect of saccharin addition on the microstructure of electrodeposited Fe–36 wt.% Ni alloy" *Surf. Coat. Technol.* **199** 43–48.
- [56] Peter L., Kupay Z., Cziraki A., Padar J., Toth J., Bakonyi I. (2001) "Additive Effects in Multilayer Electrodeposition: Properties of Co–Cu/Cu Multilayers Deposited with NaCl Additive" *J. Phys. Chem. B* **105**, 10867.
- [57] Kelly J. J., Kern P., Landolt D. (2000) "Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of Additive Effects in Pulsed Deposition of Cu-Co Alloy" *J Electrochem. Soc.* **147**, 3725.
- [58] Keith Bowen D., Tanner B. K. (2006) *X-Ray Metrology in Semiconductor Manufacturing*, CRC Press.
- [59] Chen L. H., Jin S., Tiefel T. H. and Wu T. C. (1994) "Giant magnetoresistance in spinodally decomposed Cu–Ni–Fe films" *J. Appl. Phys.* **76** 6814.
- [60] Xiong P., Xiao G., Wang J. Q., Xiao J. Q., Jiang J. S. and Chien C. L. (1992) "Extraordinary Hall effect and giant magnetoresistance in the granular Co-Ag system" *Phys. Rev. Lett.* **69** 3220.

- 
- [61] Tsoukatos A., Wan H., Hadjipanayis G. C., Unruh K. M. and Li Z. G. (1993) "Giant magnetoresistance studies in (Fe,Co)-Ag films" *J. Appl. Phys.* **73** 5509.
- [62] Jiang J. S., Xiao J. Q. and Chien C. L. (1992) "Magnetic properties and giant magnetoresistance of granular permalloy in silver" *Appl. Phys. Lett.* **61** 2362.
- [63] Kitada M., Yamamoto K. and Shimizu N. (1993) "Magnetoresistance of co-sputtered Ag-Co-Ni alloy thin films" *J. Magn. Magn. Mater.* **124** 243-245.
- [64] Wecker J., Helmolt R. V., Schultz L. and Samwer K. (1993) "Giant magnetoresistance in melt spun Cu-Co alloys" *Appl. Phys. Lett.* **62** 1985.
- [65] Martins C. S., Rechenberg H. R. and Missell F. P. (1998) "Giant magnetoresistance in granular CuFeNi alloys" *J. Appl. Phys.* **83** 7001.
- [66] Rubinstein M., Harris V. G., Das B. N. and Koon N. C. (1994) "Magnetic properties of Cu<sub>80</sub>Co<sub>20</sub> and Cu<sub>80</sub>Co<sub>15</sub>Fe<sub>5</sub> melt-spun ribbons" *Phys. Rev. B* **50** 12 550.
- [67] Yu R. H., Zhang X. X., Tejada J. (1995) "Giant magnetoresistance in granular CuFeNi alloys" *J. Appl. Phys.* **78** 392.
- [68] Gambino R. J., Mc. Guire T. R., Harper J. M., Cabral Jr C. (1994) "Giant magnetoresistance of dilute Cu(Co) granular films" *J. Appl. Phys.* **75** 6909.
- [69] Ueda Y., Ikeda S. (1995) *Mat. Trans. JIM* **36** 384.
- [70] Brett C. M. A., Brett A. M. O. (1993) *Electrochemistry Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press, pp 140.
- [71] Ricq L., Lallemand F., Gigandet M. P., Pagetti J. (2001) "Influence of sodium saccharin on the electrodeposition and characterization of CoFe magnetic film" *Surf. Coat. Technol.* **138** 278-283.

- 
- [72] Lopez Anton R., Fdez-Gubieda M. L., Garcia-Arribas A., Herreros J., Insausti M. (2002) "Preparation and characterisation of Cu-Co heterogeneous alloys by potentiostatic electrodeposition" *Mat. Sci. Eng. A* **335** 94–100.
- [73] Cullity B. D. (1956), *Elements Of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, pp 99.
- [74] Qadri S. B., Skelton E. F., Hsu D., Dinsmore A. D., Yang J., Gray H. F. Ratna B. R. (1999) "Size-induced transition-temperature reduction in nanoparticles of ZnS" *Phys. Rev. B* **60** 9191.
- [75] Singh J. (2003) *Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures*, Cambridge University Press, pp 110.
- [76] Cullity B. D. (1972) *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, New York, pp 411.
- [77] Bean C. P., Livingston J. D. (1959) "Superparamagnetism" *J. Appl. Phys.* **30** S120.
- [78] Kooy C., Enz U. (1960) *Philips Res. Rep.* **15** 7–29.
- [79] Farmer J. C., Johnson H. R. (1984) *Proc. World. Congr. Met. Finish., 11<sup>th</sup>, Metal Finishing, Interfinish, Congr. Secr.*, Tel-Aviv, Israel, pp 343-355.
- [80] Huang C. H. (1993) "The Effect of Organic Additives on the Electroformed Nickel Alloys" *Metal Finishing* **91** 107-110.
- [81] Lallemand F., Ricq L., Deschaseaux E., De Vettor L., Bercot P. (2005) "Electrodeposition of cobalt-iron alloys in pulsed current from electrolytes containing organic additives" *Surf. Coat. Technol.* **197** 10-17.
- [82] Romankiw L. T., Croll J. M., Hatzakis M. (1970) "Batch-fabricated thin-film magnetic recording heads" *IEEE Trans. Magn.* **6** (3) 597.

- 
- [83] Smith R. S., Godycki L. E., Lloyd J. C. (1961) "Effects of Saccharin on the Structural and Magnetic Properties of Iron-Nickel Films " *J. Electrochem. Soc.* **108** 996.
- [84] El-Sherik A. M., Erb U. (1995) "Synthesis of bulk nanocrystalline nickel by pulsed electrodeposition" *J. Mater. Sci.* **30** 5743.
- [85] Lallemand F., Ricq L., Bercot P., Pagetti J. (2002) "Effects of the structure of organic additives in the electrochemical preparation and characterization of CoFe film" *Electrochim. Acta* **47** 4149.

## **Abstract**

Since the first observation of giant magnetoresistance (GMR) in magnetic thin films, these films have attracted interest of many researchers, because of their potential in fabrication of magnetic sensors and hard disk heads. In this project, thin films of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x$  alloys were grown by electrodeposition method. At the beginning, potentiodynamic behavior of the ions in the electrolyte were investigated individually and also in presence of each others. This investigation determined the deposition voltages of the copper and cobalt, more negative than  $-0.4\text{V}$  and  $-0.95\text{V}$  (Vs. SCE), respectively. Moreover, the voltages should not be more than  $-1.2\text{V}$ , because of increment of side reactions, in addition to increment of mass and thickness calculation error, which were not desired.

The results of Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) showed that cobalt percentage in composition of deposited films increases as deposition voltage become more negative. In addition, when copper ion concentration in electrolyte decreased, the cobalt percentage of the films increased and the opposite occurred when agitation used during the deposition process.

X-Ray Diffraction (XRD) patterns of the films confirmed all the films have fcc structure and by using the peaks profile, the grains size were calculated which was in range of 20-30 nm. Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) images of sample's surface showed non-spherical grains with inhomogeneous size distribution and average dimensions of 130nm.

Magnetic measurement by Alternating Gradient Force Magnetometer (AGFM) revealed hysteresis loop at room temperature for all samples which imply they are ferromagnetic. It was observed that saturation magnetism increases and coercive force decreases as the cobalt percentage increases. Moreover, decrease of the film thickness resulted in more rectangular shape hysteresis loop.

Finally, the effect of addition of sodium saccharin on surface roughness were studied by FESEM which these images showed Surface smoothness increases as sodium saccharin content in electrolyte increases. The reduction of average grain size from 130nm to 70 nm was observed for sample prepared in electrolyte which included 0.02M sodium saccharin compared with electrolyte without it.

**Keywords:** Electrodeposition, Co-Cu, Magnetic Properties, Field Emission Scanning Electron Microscope, X-Ray Diffraction, Atomic Absorption Spectroscopy, Alternating Gradient Force magnetometer.



**Shahrood University of Technology**  
**Physics Faculty**

## **Master of Science Thesis**

# **Growth and characterization of Co-Cu alloy films**

**Roohollah Hafizi**

Supervisors:

**Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi**

**Dr. Morteza Izadifard**

Advisor:

**Dr. Ismaeil Abdoli**

**July 2010**