

الحمد لله



دانشکده فیزیک

گرایش حالت جامد

عنوان:

رشد و مطالعه‌ی نانو سیم‌های کبالت تهیه شده به روش الکتروانباشت

دانشجو

مهدی گلی مقدم

اساتید راهنما:

دکتر محمد ابراهیم قاضی

دکتر مرتضی ایزدی فرد

پایان‌نامه کارشناسی ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۲

تقدیم بہ

فرشتگان بی ہمتای زندگی

پدرو مادر عزیزم

تقدیر و تشکر

از زحمات و راهنمایی‌های اساتید گرامتقدیر؛ جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی و جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد که در تمامی مراحل نگارش این اثر مریاری نمودند، تشکر می‌نمایم.

قدر دانی در خور و شایسته از کارشناسان آزمایشگاه رشد بلور، جناب آقای مهندس عسکری و سرکار خانم عرب را به خاطر راهنمایی‌هایی که داشته‌اند دارم.

از خانواده عزیزم به پاس تمام حمایت‌های بی‌دریغ‌شان در تمام مراحل زندگی ام تشکر و قدر دانی می‌کنم.

پنجمین از آقایان مرتضی رحمانی و بهزاد نظری به جهت یاری اینجانب در آماده کردن این اثر، قدر دانی کنم. و در آخر بر خود واجب می‌دانم از تمامی عزیزانی که مراد ارائه هر چه بهترین اثریاری نمودند تشکر کرده و دست‌آنها را به گرمی می‌فشارم.

تعهد نامه

اینجانب: مهدی گلی مقدم دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک گرایش حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه: رشد و مطالعه‌ی نانو سیم‌های کبالت تهیه شده به روش الکتروانباشت. تحت راهنمایی: دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر مرتضی ایزدی فرد متعهد می

شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه 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 مندرج در پایان نامه تاکنون 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 می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، 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

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .

چکیده

هدف در این پایان نامه، رشد و مطالعه‌ی نانوسیم‌های کبالت می‌باشد. از میان روش‌های متعدد رشد، روش الکتروانباشت به دلیل سهولت در رشد و ارزانی آن بیش از سایر روش‌های موجود مورد توجه قرار گرفته است. برای انباشت و کنترل راستای رشد نانوسیم‌ها، ابتدا قالب‌های متخلخل اکسید آلومینیوم با چگالی حفره‌های بسیار بالا ساخته شدند. جهت ساخت قالب‌های متخلخل، از روش آنودایز چند مرحله‌ای قالب آلومینا به کمک محلول‌های اسیدی استفاده شد. عوامل متعددی در ساخت قالب متخلخل دخیل هستند که با بهینه سازی آنها توانستیم چگالی حفره‌ها را افزایش و قطر آنها را کاهش دهیم. برای انباشت نانوسیم‌ها از روش انباشت الکتروشیمیایی گالوانواستاتیک استفاده نمودیم.

برای مطالعه‌ی ساختار و مورفولوژی قالب‌ها و نانوسیم‌ها از پراش پرتو X (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده گردید. نتایج این مطالعات نشان داد که نانوحفره‌ها در قالب دارای شکل و چگالی یکنواخت می‌باشند و دارای قطری در حدود ۴۳ نانومتر می‌باشند. مطالعه نمونه‌های انباشت شده نشان دادند که نانوسیم‌های کبالت در راستای عمود بر سطح زیرلایه رشد نموده‌اند. نتایج مطالعه ساختاری نشان داد که راستای ترجیحی رشد نانو سیم‌ها در جهت (۰۰۲) با ساختار بلوری هگزاگونال می‌باشند.

مطالعه‌ی خواص مغناطیسی نانوسیم‌ها بوسیله مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی انجام شد. مطالعات خواص مغناطیسی نانوسیم‌ها نشان داد که مغناطش اشباع و باقیمانده زمانی که میدان مغناطیسی اعمالی عمود با نانوسیم‌ها می‌باشد، در مقایسه با حالت موازی بر نانوسیم‌ها بزرگتر است.

کلید واژه‌ها: آنودی سازی ، الکتروانباشت، نانوسیم کبالت، حلقه‌های پسماند.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

گلی مقدم، مهدی ، قاضی، محمد ابراهیم، ایزدی فرد، مرتضی، (۱۳۹۲)، «تاثیر شرایط آندایز روی نانو اندازه‌ی تخلخل قالب آلومینیوم»، سومین همایش سراسری کاربردهای دفاعی علوم نانو، دانشگاه جامع امام حسین (ع).

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: مروری اجمالی بر خواص مغناطیسی مواد و کارهای تجربی انجام شده در ساخت نانوسیم‌های کبالت.....	۱
۱-۱- مقدمه.....	۲
۱-۲- خواص مغناطیسی مواد.....	۳
۱-۲-۱- مغناطش.....	۳
۱-۳- مروری بر کارهای انجام شده برای ساخت قالب‌ها در تهیه نانوسیم‌ها.....	۷
فصل دوم: لایه‌نشانی به روش الکتروانباشت و فرایند آنودایز.....	۱۷
۱-۲- مقدمه.....	۱۸
۲-۲- الکتروشیمی.....	۱۸
۱-۲-۲- اصطلاح شناسی.....	۱۹
۲-۳- عوامل موثر بر فرایند الکتروانباشت.....	۲۰
۲-۴- فرایند انتقال جرم.....	۲۱
۲-۵- روابط بنیادی.....	۲۲
۲-۶- قانون فارادی و محاسبه جرم و ضخامت لایه انباشت شدم.....	۲۳
۲-۷- روش انباشت.....	۲۳
۲-۸- معرفی فرآیند آنودایز و روش‌های مختلف آن.....	۲۴
۲-۹-۱- انواع لایه‌های اکسیدی.....	۲۷
فصل سوم: ادوات مشخصه یابی و روش آماده سازی نمونه.....	۳۱
۱-۳- معرفی ادوات مشخصه‌یابی نمونه‌ها.....	۳۲
۳-۱-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی.....	۳۲

۳-۲- پراش پرتو ایکس.....	۳۶
۳-۲-۱- طیف نگاری فلوئورسانس پرتو ایکس.....	۳۸
۳-۳- دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی.....	۳۸
۳-۳-۱- آهنبای الکتریکی.....	۳۹
۳-۳-۲- قسمت مکانیکی.....	۳۹
۳-۳-۳- قسمت الکتریکی.....	۴۰
۳-۳-۴- عملکرد دستگاه VSM.....	۴۰
۳-۴- دستگاه الکتروانباشت.....	۴۲
۳-۵- زیرلایه جهت انباشت.....	۴۴
۳-۶- آماده سازی قالب آلومینا به عنوان زیرلایه.....	۴۴
۳-۷- عملیات ماسک زنی زیرلایه.....	۴۴
۳-۸- آماده سازی قالب آلومینای متخلخل.....	۴۵
۳-۹- الکتروانباشت نانوسیم های کبالت بر روی قالب متخلخل آلومینا.....	۴۷
۳-۱۰- حذف قالب آلومینا.....	۴۷
۳-۱۱- جداسازی نانوسیم ها.....	۴۸
فصل چهارم: نتایج و بحث در رشد نانوسیم های کبالت.....	۴۹
۴-۱- مقدمه.....	۵۰
۴-۲- مطالعه تاثیر عوامل آنودایز بر روی مورفولوژی قالب.....	۵۰
۴-۳- مطالعه ی خواص الکتریکی قالب ها در فرایند آنودایزیشن.....	۵۸
۴-۴- فرایند نازک کاری لایه ی سدی.....	۵۹
۴-۵- انباشت نانوسیم های کبالت بر روی قالب متخلخل.....	۶۲
۴-۶- آنالیز عنصری قالب های انباشت شده.....	۶۵

۶۷.....	۴-۷- منحنی انباشت نانوسیم‌های کبالت.....
۶۹.....	۴-۸- بررسی واکنش‌های شیمیایی در قالب متخلخل.....
۷۰.....	۴-۹- مطالعه‌ی ساختاری نانوسیم‌های انباشت شده و لایه نازک کبالت.....
۷۳.....	۴-۱۰- بررسی خواص مغناطیسی.....
۷۸.....	نتیجه‌گیری.....
۸۰.....	منابع.....

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱: برهم‌کنش‌های گشتاورهای مغناطیسی اتمی در مواد مغناطیسی.....	۶
شکل ۲-۱: الف) تصاویر AFM از سطح نمونه متخلخل شده در دو دمای متفاوت، ب) نمودار تغییرات زبری سطوح بر حسب فاصله روی سطح نمودار [۱].....	۸
شکل ۳-۱: تصاویر AFM نانومیله‌های انباشت شده انجام شده تحت جریان‌های الف) ۱ و ب) $2/5 \text{ mA/cm}^2$ [۱].....	۹
شکل ۴-۱: الف) تصویر AFM قالب از سطح قالب، ب) تصویر SEM از سطح مقطع قالب [۹].....	۱۱
شکل ۵-۱: منحنی‌های پسماند نانوسیم‌های کبالت برای: الف) ب) با زمان خاموشی ۵۰ ms و پ، ت) بدون زمان خاموشی، در محلول اسیدی با $\text{pH} = 5/25$ [۹].....	۱۲
شکل ۶-۱: تصویر SEM نانوسیم‌های کبالت رشد داده شده [۱۰].....	۱۲
شکل ۷-۱: حلقه‌های پسماند نانوسیم‌های کبالت در جهت موازی (IP) و عمود (OP) بر محور نانوسیم‌ها [۱۰].....	۱۳
شکل ۸-۱: الگوی پراش پرتوی X نانوسیم‌های کبالت [۱۱].....	۱۴
شکل ۹-۱: تصویر TEM نانوسیم آزاد شده از قالب [۱۱].....	۱۵
شکل ۱۰-۱: منحنی‌های پسماند اندازه‌گیری شده برای نانوسیم‌های به طول الف) ب) کمتر و پ، ت) بیشتر از یک میکرومتر در دو جهت عمود و موازی با نانوسیم‌ها [۱۲].....	۱۶
شکل ۱-۲: یک تصویر شماتیک از یک سلول الکتروشیمیایی [۲۳].....	۲۴
شکل ۲-۲: روش سنتز قالبی و قالب‌های رایج در آن: الف) تک مولکول، ب) مولکول دوگانه دوست (دارای یک رشته‌ی آلی چربی دوست (قسمت بالا) و یک سر آب دوست (قسمت پایین): آمفیفیل و ج) مایسل، خوشه‌ای از مولکول‌های دوگانه-دوست: (مایسل، د) مواد پیچیده‌تر، ه) یک ساختار کروی، و) دسته از اتمها [۱].....	۲۶
شکل ۳-۲: نانوحفره‌های تولید شده در آلومینا، به روش آنودایز خود نظم یافته [۲۵].....	۲۷
شکل ۴-۲: نحوه‌ی مهاجرت یون‌ها و شکل‌گیری نانوحفره‌ها طی فرآیند آنودایز آلومینیوم [۳۳].....	

- ۲۹
- شکل ۵-۲: قالب آلومینای ایجاد شده به روش آنودایز خود نظم یافته [۳۴]..... ۳۰
- شکل ۱-۳: طرح واره‌ای از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM [۳۵]..... ۳۳
- شکل ۲-۳: تصویر از دستگاه FESEM مستقر در دانشکده مهندسی برق دانشگاه تهران..... ۳۵
- شکل ۳-۳: پراش پرتو ایکس توسط آرایه منظم از اتم‌ها [۳۸]..... ۳۷
- شکل ۴-۳: دستگاه XRD مستقر در دانشکده مهندسی مهند در دانشگاه شاهرود..... ۳۸
- شکل ۵-۳: طرح واره ای از دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی [۴۰]..... ۳۹
- شکل ۶-۳: دستگاه VSM مستقر در دانشگاه بیرجند..... ۴۱
- شکل ۷-۳: دستگاه الکتروانباشت استفاده شده موجود در این کار، مستقر در آزمایشگاه رشد بلور دانشگاه شاهرود..... ۴۳
- شکل ۸-۳: نمونه‌ی ماسک زده شده..... ۴۵
- شکل ۹-۳: دستگاه اتوکلاو استفاده شده در این کار، مستقر در آزمایشگاه رشد بلور در دانشگاه شاهرود..... ۴۶
- شکل ۱-۴: الف) تصاویر FESEM ثبت شده از سطح قالب متخلخل تهیه شده با ولتاژ آنودایز الف) ۸ ولت در دمای اتاق، ب) ۱۰ ولت و در دمای 18°C ۵۱
- شکل ۲-۴: تصاویر FESEM از سطح قالب‌های متخلخل ساخته شده در دمای 12°C با مدت زمان آنودایز الف) ۶ ساعت، ب) ۷/۵ ساعت، ج) ۱۲/۵ ساعت..... ۵۲
- شکل ۳-۴: تصویر FESEM از سطح قالب آماده شده در زمان آنودایز ۱۲ ساعت و در دمای 12°C ۵۳
- شکل ۴-۴: تصویر FESEM ثبت شده سطح مقطع قالب آماده شده در زمان آنودایز ۱۲ ساعت..... ۵۴
- شکل ۵-۴: تصاویر FESEM از سطح قالب‌های آماده شده در زمان‌ها آنودایز الف) ۲ ساعت، ب) ۳/۵ ساعت..... ۵۶
- شکل ۶-۴: تصویر FESEM از سطح مقطع قالب آماده شده در زمان آنودایز ۲ ساعت و ولتاژ ۲۵ ولت. تصویر داخلی، بخشی از سطح مقطع را با بزرگنمایی بیشتر نشان می‌دهد..... ۵۷

شکل ۴-۷: تصویر FESEM از ناحیه‌ی حضور لایه‌ی سدی در انتهای قالب..... ۶۱

شکل ۴-۸: تصاویر FESEM نانوسیم‌های کبالت رشد یافته بر روی قالب متخلخل (الف) از مقطع قالب انباشت شده با زاویه‌ی ۹۰ درجه نسبت به عمود بر سطح قالب، (ب) از سطح قالب انباشت شده با زاویه ۴۵ درجه نسبت به سطح قالب..... ۶۳

شکل ۴-۹: تصویر FESEM نانوسیم‌های کبالت با مقیاس ۲ میکرومتر..... ۶۴

شکل ۴-۱۰: تصاویر FESEM ثبت شده از نانو سیم‌های آزاد شده از قالب در مقیاس الف) ۵۰۰ نانومتر و ب) ۱ میکرومتر..... ۶۵

شکل ۴-۱۱: منحنی انباشت گالوانواستاتیک نانوسیم‌های کبالت در جریان ثابت یک میلی‌آمپر..... ۶۸

شکل ۴-۱۲: منحنی انباشت گالوانواستاتیک لایه‌ی نازک کبالت..... ۶۹

شکل ۴-۱۳: تصویر الگوی XRD از سطح قالب الکتروانباشت شده با نانوسیم‌های کبالت..... ۷۱

شکل ۴-۱۴: تصویر الگوی XRD از سطح لایه نازک الکتروانباشت شده..... ۷۲

شکل ۴-۱۵: منحنی‌های پسماند لایه‌ی نازک کبالت برای دو جهت میدان اعمالی موازی سطح نمونه (OP) و عمود بر سطح (IP)..... ۷۴

شکل ۴-۱۶: منحنی‌های پسماند نانوسیم‌های کبالت در دو جهت موازی با راستای نانوسیم‌ها و عمود بر آنها..... ۷۵

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۴: مقادیر تغییرات جریان در فرایند آنودایزیشن با پتانسیل ثابت ۲۵ ولت.....	۵۸
جدول ۲-۴: مقادیر تغییرات مقاومت در فرایند آنودایزیشن با پتانسیل ثابت ۲۵ ولت.....	۵۹
جدول ۳-۴: مقادیر جریان و مقاومت به دست آمده پس از اکسیدزدایی در محلول اسید فسفوریک.....	۶۰
جدول ۴-۴: مقادیر آنالیز عنصری قالب الکتروانباشت شده.....	۶۵
جدول ۵-۴: مقادیر آنالیز عنصری نمونه‌ی لایه‌نشانی شده بر روی زیرلایه‌ی شیشه‌ای.....	۶۶
جدول ۶-۴: مقادیر کمیات استخراج شده از الگوی پراش پرتوی ایکس نانوسیم‌های کبالت و لایه نازک کبالت.....	۷۲
جدول ۷-۴: نتایج حاصل از اندازه‌گیری منحنی‌های پسماند لایه نازک کبالت.....	۷۴
جدول ۸-۴: مقادیر کمیات مغناطیسی منحنی‌های پسماند نانوسیم‌های کبالت.....	۷۶

مروری اجمالی بر خواص مغناطیسی مواد و کارهای تجربی انجام شده در
ساخت نانوسیم‌های کبالت

یکی از پیشرفت‌های مهم علمی و عملی قرن اخیر دستیابی به نانومواد و نانوتکنولوژی است [۱]. در چند سال گذشته علم نانومواد و نانوتکنولوژی یکی از جالب‌ترین موضوعات در حوزه فیزیک، شیمی، بیولوژی، مهندسی و پزشکی بوده است [۲]. در طی دهه‌های اخیر نانوساختارها (ساختارهایی با داشتن حداقل یک بعد در اندازه‌ی کمتر از صد نانومتر) به دلیل خواص جالب توجه بسیار، مورد توجه قرار گرفته‌اند [۳]. توانایی ساخت چنین ساختارهای کوچکی مستلزم دانش فراوان و تکنولوژی پیشرفته‌ای است. این ساختارها خود پایه‌ی پیشرفت تکنولوژی و ابزارهای جدید هستند. نانوسیم‌ها^۱ به عنوان ساختارهای یک بعدی نقش مهمی را در علم نانو و نانوتکنولوژی بازی می‌کنند. این ساختارها را می‌توان به روش‌های متفاوتی تولید کرد. یکی از این روش‌ها انباشت الکتروشیمیایی بر روی نانوحفره‌های یک قالب مشخص مانند قالب‌های متخلخل پلی کربنات و آلومینیوم آنودایز^۲ شده می‌باشد. آنودایز برای اولین بار در سال ۱۹۲۳، در مقیاس صنعتی و برای جلوگیری از خوردگی هواپیماهایی که روی سطح دریا فرود می‌آمدند با استفاده از اسید کرومیک مورد استفاده قرار گرفت. این فرآیند به سرعت گسترش یافت و برای اولین بار در سال ۱۹۲۷، توسط گوور^۳ و اوبرین^۴، در الکترولیت اسید سولفوریک انجام شد [۴]. آنودایز با اسید اکسالیک برای اولین بار در ژاپن و پس از آن، به صورت گسترده، در آلمان، خصوصاً در کاربردهای معماری، مورد استفاده قرار گرفت. گروه‌های بی‌شماری به ساخت قالب‌هایی که از آنودایز فلزات حاصل می‌شدند، پرداختند و روشی به نام سنتز قالب^۵ را کشف کرده‌اند [۵]. این فرایند شامل سنتز موادی با غشاءهای متخلخل و سپس پر کردن قالب‌ها می‌باشد. از خصوصیات این روش آن است که به صورت کاملاً کلی می‌توان از آن برای ایجاد الگوهای از مواد مختلف استفاده نمود.

¹ Nano wires

² Anodize

³ Gower

⁴ O'Brien

⁵ Template synthesis

در بخش‌های بعدی به سیر پیشرفت و کارهای انجام شده در بهبود ساختار نانو سیم‌ها که به روش الکتروانباشت صورت پذیرفته است خواهیم پرداخت.

۲-۱- خواص مغناطیسی مواد

در ادامه به معرفی برخی از مفاهیم مغناطیسی که در بررسی خواص مغناطیسی مواد نیاز به دانستن آنها می‌باشیم پرداخته شده است.

۱-۲-۱- مغناطش

حرکت مداری الکترون که به مدار کوچک بسته‌ای در ابعاد اتمی محدود می‌شود را می‌توان به صورت یک دوقطبی مغناطیسی در نظر گرفت که ایجاد گشتاور مغناطیسی مداری می‌کند. حرکت اسپینی الکترون نیز منجر به ایجاد گشتاور مغناطیسی اسپینی می‌شود. اگر گشتاور مغناطیسی متوسط هر اتم را $\vec{m}$ و N را تعداد اتم‌ها در واحد حجم در نظر بگیریم، آنگاه مغناطش $\vec{M}$ یک ماده که گشتاور مغناطیسی واحد حجم ماده است با معادله‌ی (۱-۱) تعریف می‌شود.

$$\vec{M} = N\vec{m} \quad (1-1)$$

از آنجایی که مواد مغناطیسی براساس پذیرفتاری^۱ مغناطیسی نیز طبقه‌بندی می‌شود. کمیت پذیرفتاری با معادله‌ی (۲-۱) تعریف می‌شود:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2-1)$$

¹ Susceptibility

۱-۲-۱ دسته‌بندی مواد از لحاظ مغناطیسی

مواد از لحاظ چگونگی پاسخ به میدان مغناطیسی خارجی و نظم مغناطیسی به پنج دسته‌ی، دیامغناطس^۱، پارامغناطیس^۲، پادفرومغناطیس^۳، فری مغناطیس^۴ و فرومغناطیس^۵ تقسیم می‌شوند [۶].

۲-۱-۲ دیامغناطس

این مواد به دلیل پر بودن اتم‌ها در پوسته‌ی بیرونی گشتاور مغناطیسی خالص ندارند. در این نوع مواد پذیرفتاری منفی و البته بسیار کوچک است [۷].

۳-۱-۲ پارامغناطیس

در این نوع مواد لایه‌های اتمی کاملاً پر نیستند و یک گشتاور مغناطیسی دارند که از سهم حرکت‌های مداری و اسپینی الکترون‌ها ناشی می‌شوند. معمولاً اتم‌ها یا مولکول‌هایی که دارای تعداد الکترون‌های فرد هستند، یک اسپین الکترونی غیر جفت شده و یک گشتاور مغناطیسی خالص دارند. پارامغناطیس رفتار موادی را که گشتاورهای مغناطیسی آنها جایگزیده هستند اما برهم‌کنش بین آنها قوی نیست، را توضیح می‌دهد. پذیرفتاری پارامغناطیس‌ها از رابطه‌ی (۳-۱) که به رابطه‌ی کوری معروف است پیروی می‌کنند.

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (3-1)$$

این معادله بیان می‌کند که پذیرفتاری به صورت معکوس با دما برای پارامغناطیس‌ها تغییر می‌کند [۷].

¹ Diamagnetism
² Paramagnetism
³ Antifromagnetism
⁴ Frrimagnetism
⁵ Frromagnetism

۴-۱-۲-۱ پادفرومغناطیس

پادفرومغناطیس در تعدادی از ترکیباتی که شامل فلزات واسطه‌اند بروز می‌کند. در نظر اجمالی ابتدایی، این مواد همانند اجسام پارامغناطیس هستند. انرژی تبادل^۱ به فاصله‌ی بین یون‌های مغناطیسی بسیار حساس است. این انرژی تبادل وقتی مینیموم است که اسپین‌های همسایه پاد موازی باشند. هم‌خطی اسپین‌ها در آرایه‌ی پاد موازی در دو زیر شبکه یک گذار حجمی در دمایی که به آن دمای نیل^۲ (T_N) می‌گویند رخ می‌دهد. این پدیده‌ی پادفرومغناطیس است.

۵-۱-۲-۱ فری مغناطیس

در برخی از بلورها که دارای ساختار پیچیده‌ای هستند، بزرگی گشتاورهای مغناطیسی دو زیر شبکه دقیقاً یکسان نیست. در نتیجه، وقتی هم‌خطی پادموازی خودبه‌خودی رخ می‌دهد، ماده به جای داشتن گشتاور مغناطیسی صفر، یک مغناطیدگی خودبه‌خودی خواهد داشت. این پدیده خاصیت فری مغناطیس نامیده می‌شود. این مواد هنگامی که مغناطیده می‌شوند رفتارشان خیلی شبیه به فرومغناطیس‌ها می‌شود.

۶-۱-۲-۱ فرومغناطیس

به موادی که حتی در نبود میدان نیز یک مغناطش خودبه‌خودی مثبت و بزرگی دارند مواد فرومغناطیس گویند. به دلیل برهم کنش بین گشتاورهای مغناطیسی، کسر قابل توجهی از گشتاورهای مغناطیسی در جهت ارجحی از بلور به دنبال هم قرار می‌گیرند. پدیده‌ی فرومغناطیس فقط در دماهای پایین‌تر از دمای معینی ظاهر می‌شود. این دما، دمای گذار فرومغناطیسی یا به بیان ساده‌تر دمای کوری^۳ نامیده می‌شود. در بالای این دما گشتاورهای مغناطیسی به طور کاتوره‌ای جهت گیری می‌شوند، در نتیجه مغناطش کل صفر می‌شود. در این ناحیه ماده پارامغناطیس می‌شود و

¹ Exchange energy

² Neel temperature

³ Curie's Temperature

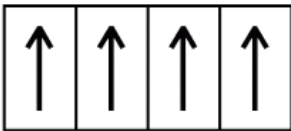
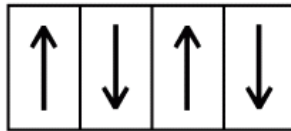
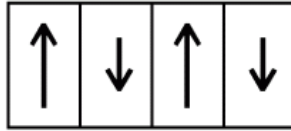
پذیرفتاری آن از رابطه‌ی (۴-۱) بیان می‌شود:

$$\chi = \frac{c}{T - \theta} \quad (۴-۱)$$

این رابطه به قانون کوری- وایس^۱ معروف است که در آن θ ثابت میدان مولکولی است.

برای دماهای کمتر از دمای کوری، مغناطش خودبه‌خودی همان مغناطش اشباع می‌شود. فرومغناطیس‌ها دارای نواحی بسیار کوچک با مغناطش خودبه‌خودی هستند. منظور از مغناطیدگی خودبه‌خودی، مغناطیدگی خالصی است که به طور یکنواخت در حجم میکروسکوپی و در غیاب میدان ایجاد می‌شود [۷].

در شکل (۱-۱) شماتیکی از برهم‌کنش‌های گشتاورهای مغناطیسی اتمی در فرومغناطیس‌ها، پادفرومغناطیس‌ها و آنتی فرومغناطیس‌ها نشان داده شده است.

نوع	آرایش	شبکه	برایند
فرو مغناطیس	هم تراز در طول شبکه		
پادفرومغناطیس	زیرشبکه‌ها هم تراز مساوی و پادموازی		
فری مغناطیس	زیرشبکه‌ها هم تراز نامساوی و پادموازی		

شکل ۱-۱: برهم‌کنش‌های گشتاورهای مغناطیسی اتمی در مواد مغناطیسی.

^۱ Curie-Weiss law

۳-۱- مروری بر کارهای انجام شده برای ساخت قالب‌ها در تهیه نانوسیم‌ها

تحقیقات فراوانی بر روی ساخت انواع قالب‌های متخلخل و رشد نانوسیم‌ها انجام شده است که در ادامه به برخی از نتایج این کارها اشاره شده است.

در سال ۱۹۷۵ اودا و کاوائی^۱ به مطالعه‌ی خواص مغناطیسی نانوسیم‌های کبالت و نانوسیم‌های آلایزهای نیکل- کبالت به کمک لایه‌ی روکش‌دار شده‌ی آلومینیوم پرداختند. در سال ۱۹۸۶ تسویا^۲ و همکاران موفق به ضبط اطلاعات مغناطیسی به کمک نانوسیم‌های آهن شدند. در سال ۱۹۸۸ هایزمنس^۳ و همکاران فرایند پیچش^۴ در جهت عمود توسط نانوسیم‌های آهن را مورد مطالعه قرار دادند. در سال ۱۹۹۰ ژانگ^۵ و همکاران تاثیر چگالی در رفتارهای مغناطیسی نانوسیم‌های مغناطیسی را بررسی کردند. در سال ۱۹۹۱ مارتین^۶ به سنتز قالب‌هایی با غشاء پلی‌مری با نانوحفره‌های بی‌شمار و میکرولوله‌های فلزی پرداخت. در سال ۱۹۹۳ وایت^۷ و همکاران به ساخت آرایه‌های نانوسیم‌های کبالت و نیکل در روی قالب پلی‌مری با حفره‌هایی با اندازه‌ی نانومتر به کمک تکنیک حکاکی پرداختند. در سال ۱۹۹۴ پیراکس^۸ و همکاران به مطالعه‌ی اثر مقاومت مغناطیسی بزرگ^۹ (GMR) در نانوسیم‌های چندلایه‌ی Co/Cu بر روی قالب متخلخل پلی‌مری پرداختند. در سال ۲۰۰۴ وانگ^{۱۰} و همکاران به ساخت نانوسیم‌های نیم‌رساناهای ترکیبی از نانوسیم‌های مغناطیسی همچون Bi_2Te_3 پرداختند. در سال ۲۰۰۵ ایهانگی^{۱۱} و همکاران نانوسیم‌های CdTe را رشد دادند. در سال ۲۰۰۷ کاتکار و تایت^{۱۲} به رشد نانوسیم‌های ZnSe پرداختند [۲].

¹ Kawai & Ueda

² Tsuya

³ Haysmans

⁴ Curling

⁵ zhang

⁶ Martin

⁷ White

⁸ Piraux

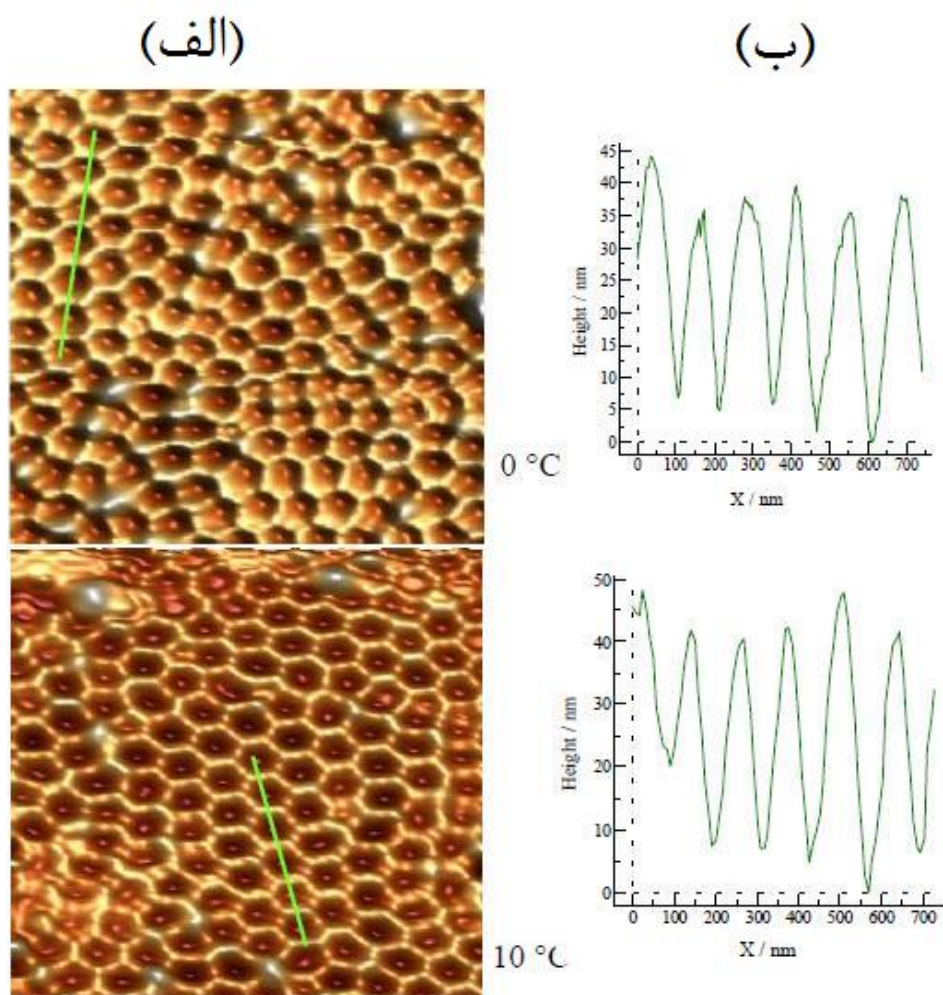
⁹ Giant Magneto Resistance

¹⁰ Wang

¹¹ Ehang

¹² Katkar & tait

در سال ۲۰۰۷، آدولف فویت^۱، با استفاده از روشی که در سال ۱۹۹۵ دانشمندانی به نام ماسودا و فوکودا^۲ [۸]، برای ساختن یک ساختار متخلخل با نظم بسیار زیاد ابداع نموده بودند، به ساخت قالب-های متخلخل و انباشت الکتروشیمیایی مواد فلزی و آلیاژهای نانو مواد از قبیل کبالت، نیکل و آلیاژهای آنها پرداخت. طی این روش سطح آلومینای متخلخل توسط آنودایز دومرحله‌ای و در محلول اسید اکسالیک روی آلومینیوم تولید شد [۱]. مراحل آزمایش آنها شامل چربی‌زدایی از سطح ورقه‌ی آلومینیوم و سپس آنودایز اولیه‌ی نمونه در محلول اسید اکسالیک با غلظت مشخص ۰/۳ مولار، و تحت ولتاژ ۴۰ ولت و در مدت زمان ۳۰ دقیقه بود.

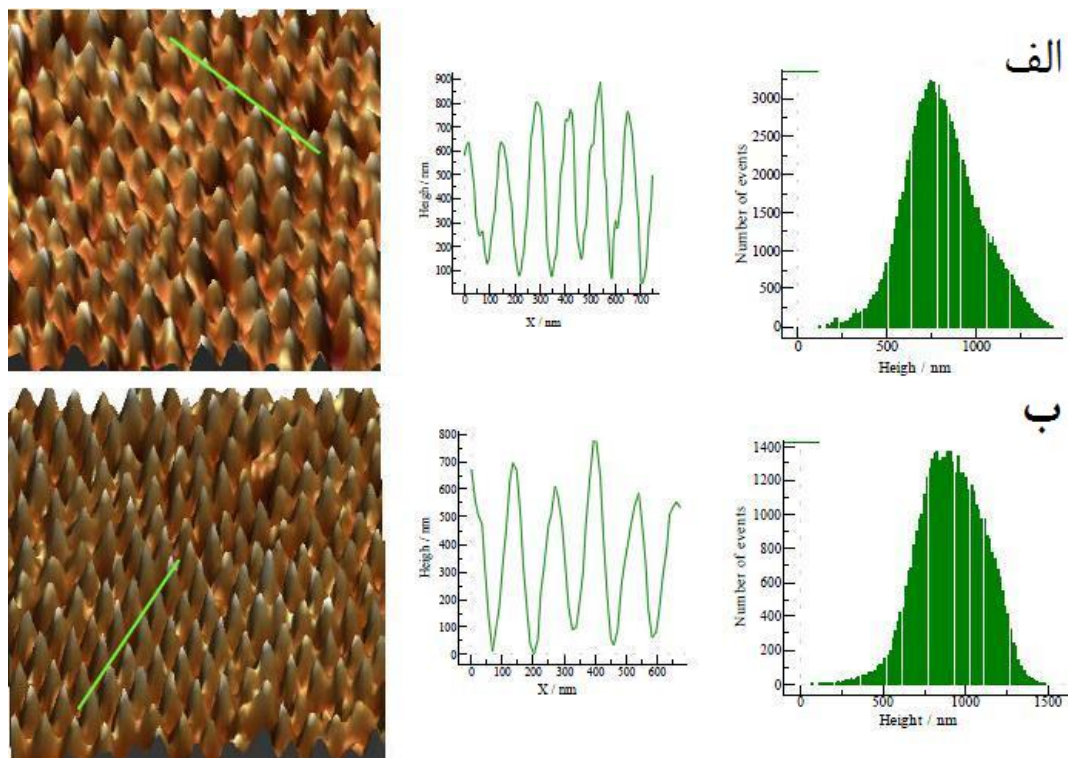


شکل ۲-۱: (الف) تصاویر AFM از سطح نمونه متخلخل شده در دو دمای متفاوت، (ب) نمودار تغییرات زبری سطوح بر حسب فاصله روی سطح نمودار [۱].

¹ Adolphe Foyet

² Masuda & Fukuda

آنها پیش از این مرحله لایه‌ی اکسید شده در بخش بیرونی را به کمک محلولی شامل، اکسید کروم ۰/۲ مولار و اسید فسفوریک ۰/۴ مولار برای مدت زمان ده دقیقه در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد از بین بردند و در نهایت، آنودایز دوم را با مطالعه‌ی تاثیر دما در شکل‌گیری و اندازه‌ی نانوتخلخل‌ها در شرایط آنودایز اولیه انجام دادند. در شکل (۱-۲) تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی^۱ (AFM) از سطح نمونه با ابعاد $1/6 \times 1/6 \mu\text{m}$ تهیه شده با این روش نشان داده شده است. سطح شامل حفره‌های شش گوشه‌ی یک شکلی است که کنار یکدیگر چیده شده‌اند. با دقت در تصاویر به دست آمده مشاهده می‌شود که نمونه‌هایی که در دمای 10°C سنتز شده‌اند از یکنواختی بهتری برخوردار هستند.



شکل ۱-۳: تصاویر AFM نانومیمه‌های انباشت شده انجام شده تحت جریان‌های الف) ۱ و ب) $2/5 \text{ mA/cm}^2$ [۱].

در این تحقیق با افزایش دما به اندازه‌ی ۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد مشاهده شد که از یکنواختی شکل حفره‌ها کاسته شده و سطح نمونه‌ها شروع به از بین رفتن می‌کنند. در این مقاله به کمک انباشت

¹ Atomic force microscope

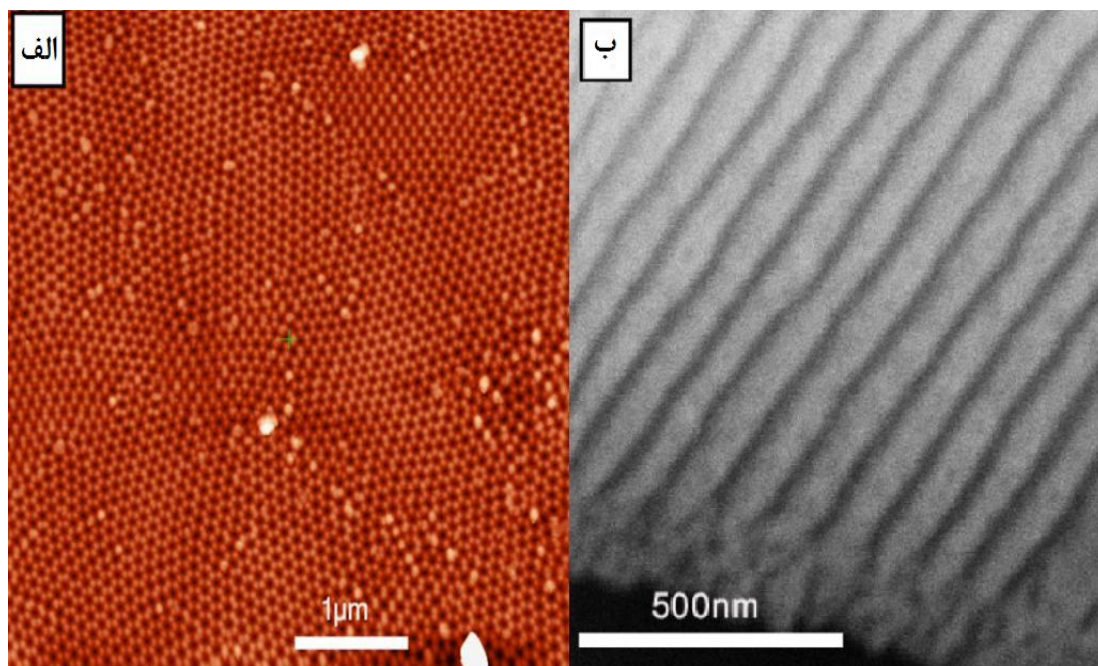
گالوانواستاتیک^۱ تحت جریان‌های متفاوت به ساخت نانوميله‌ها از جنس نیکل و کبالت پرداخته شده است. در شکل (۳-۱) تصاویر AFM در مقیاس $1/6 \times 1/6 \mu\text{m}$ از سطح نمونه‌های انباشت شده تحت جریان‌های مختلف نشان داده شده است.

نتایج کارهای فویت نشان داد که افزایش مقدار جریان انباشت تا حدودی در رشد نانوميله‌ها تاثیر گذار بوده ولی با افزایش بیشتر جریان انباشت تا حدود $12/5 \text{ mA/cm}^2$ از یکنواختی نانوميله‌ها کاسته می‌شود.

مطالعه‌ی خواص ساختاری و مغناطیسی نانوسیم‌های کبالت تهیه شده به روش الکتروانباشت پالسی DC با لایه‌ی مانع نازک قالب اکسید آلومینا توسط رمضانی و همکاران به انجام رسید [۹]. ساخت الگوهای متخلخل اکسید آلومینا طی آنودایز دو مرحله‌ای و در محلول اسید اکسالیک و تحت ولتاژ ۴۰V انجام گرفت. نانوسیم‌های کبالت با آرایش منظم و در زمان‌های خاموشی متفاوت طی روش الکتروانباشت پالسی تهیه شدند. برای مشخصه‌یابی سطح قالب و نمونه‌ها از اندازه‌گیری‌های AFM و SEM استفاده شده است. تصاویر AFM ثبت شده از سطح قالب و SEM ثبت شده از سطح مقطع قالب آنودایز شده در شکل (۴-۱) نشان داده شده است. حضور نانوحفره‌هایی با ابعادی در حدود ۱۰۰ نانومتر در این مقاله گزارش شده است.

نتایج این مطالعه نشان داد که بلوری شدن نانوسیم‌ها بستگی به زمان خاموشی و نوع اسید مورد استفاده دارد. همچنین همان‌گونه که در شکل (۵-۱) دیده می‌شود خواص مغناطیسی همچون نیروی وادارندگی و نسبت چهارگوشی مغناطیسی در محلول اسیدی، با افزایش زمان‌های خاموشی افزایش پیدا می‌کند.

¹ Galvanostatic



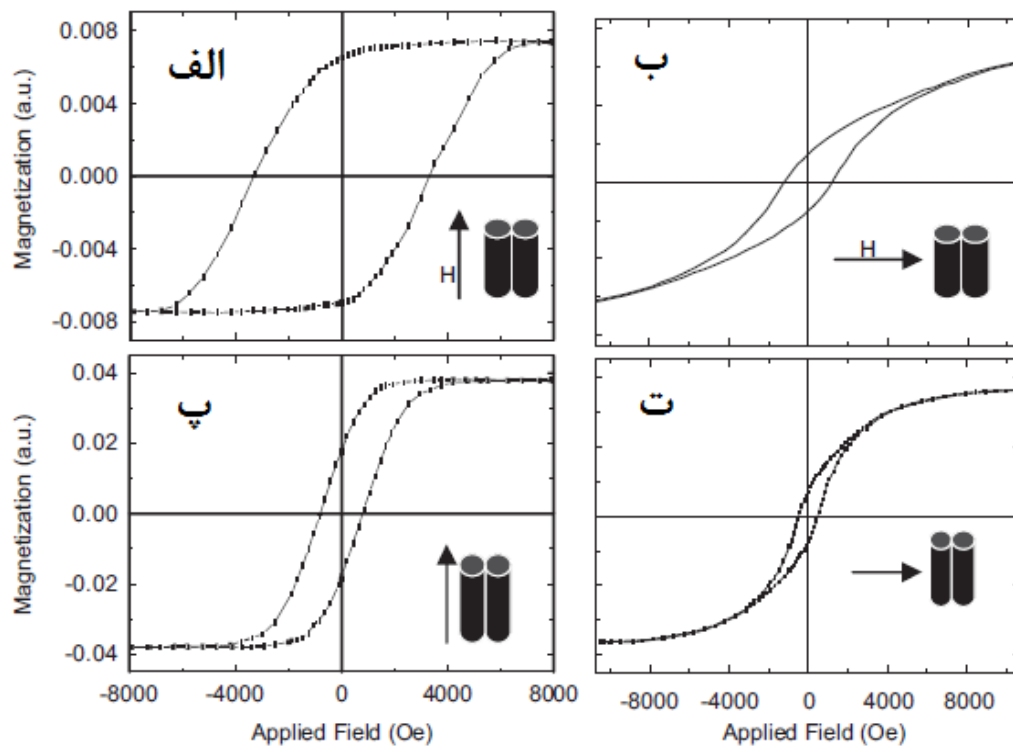
شکل ۴-۱: الف) تصویر AFM قالب از سطح قالب، ب) تصویر SEM از سطح مقطع قالب [۹].

در کاری دیگر، بیپول داس^۱ و همکاران به مطالعه‌ی خواص مغناطیسی نانوسیم‌های کبالت در جهت محور آسان نانوسیم‌ها پرداختند [۱۰]. آرایه‌ای از نانوسیم‌های کبالت با قطری حدود ۵۰ و ۱۵۰ نانومتر در دمای اتاق توسط حفره‌هایی از غشاءهای پلی‌مری و آلومینا به روش الکتروانباشت DC ساخته شدند. برای بهبود رسانندگی، قالب‌ها به روش رسوب فیزیکی بخار^۲ با یک لایه از طلا پوشانده شدند. انباشت در محلول‌های آب‌دار از سولفات کبالت (CoSO_4) و اسید بوریک (H_3BO_3) با نسبت‌های به ترتیب ۰/۹ و ۰/۸ مولار و pH برابر ۳/۴ انجام شد.

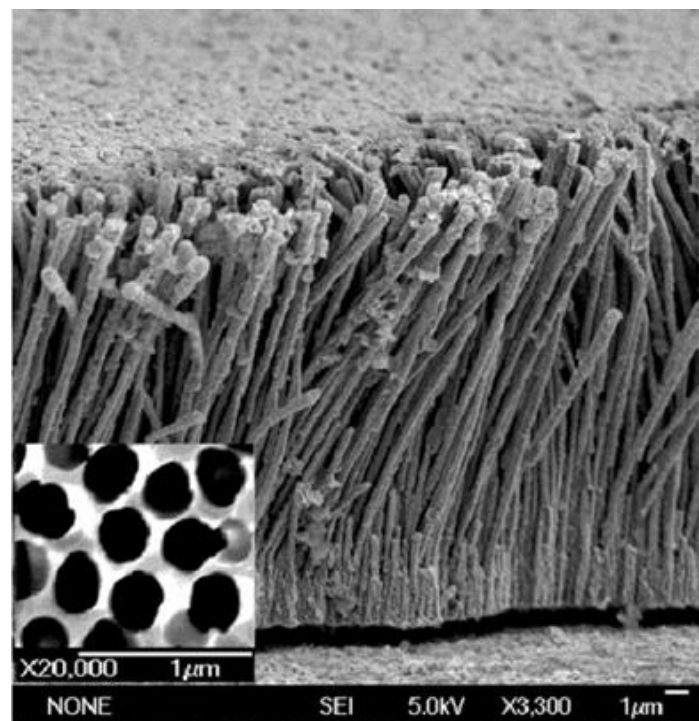
نتیجه‌ی این سنتز تولید نانوسیم‌هایی با شبکه‌ی بلوری هگزاگونال بود. تصویر نانوسیم‌های رشد داده شده در قالب‌های به ضخامت ۱۵۰ نانومتر در شکل (۶-۱) آورده شده است.

^۱ Bipul Das

^۲ Physical Vapor Deposition

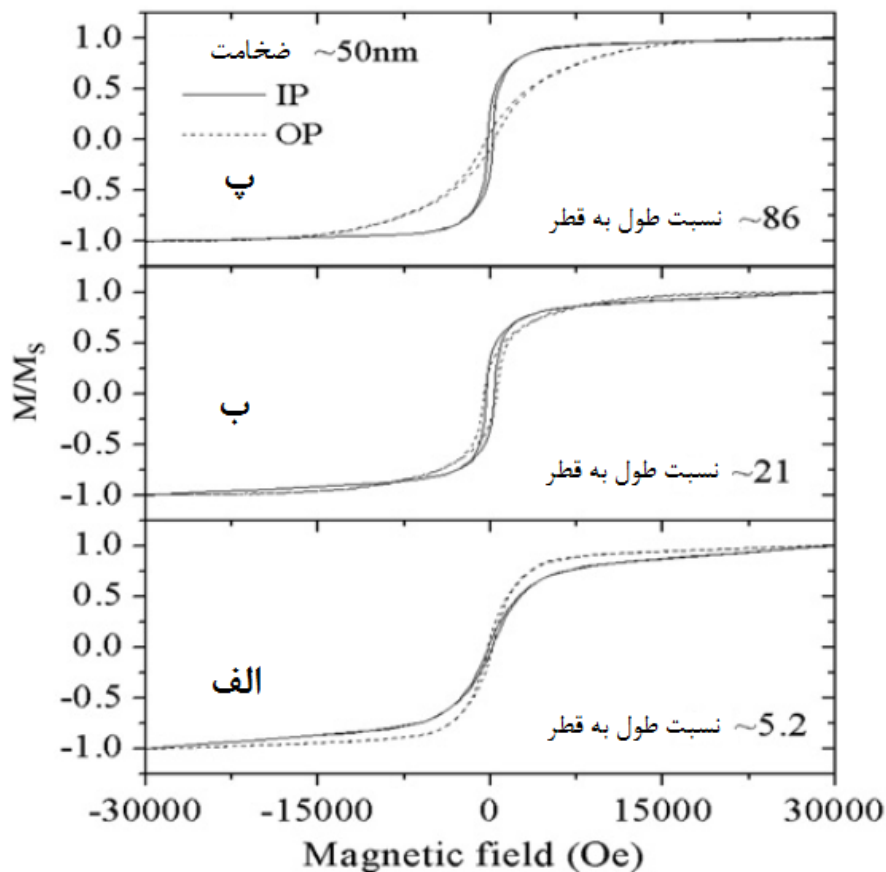


شکل ۵-۱: منحنی‌های پسماند نانوسیم‌های کبالت برای: الف، ب) با زمان خاموشی ۵۰ ms و پ، ت) بدون زمان خاموشی، در محلول اسیدی با $\text{pH} = 5/25$ [۹].



شکل ۶-۱: تصویر SEM نانوسیم‌های کبالت رشد داده شده [۱۰].

اندازه‌گیری‌های حلقه‌ی پسماند در دو جهت موازی و عمود بر محور نانوسیم‌ها انجام شد. در شکل (۷-۱) منحنی‌های مغناطش نسبی (مغناطش تقسیم بر مغناطش اشباع) این نانوسیم‌ها برای نمونه‌ی با قطر ۵۰ نانومتر نمایش داده شده است.



شکل ۷-۱: حلقه‌های پسماند نانوسیم‌های کبالت در جهت موازی (OP) و عمود (IP) بر محور نانوسیم‌ها [۱۰].

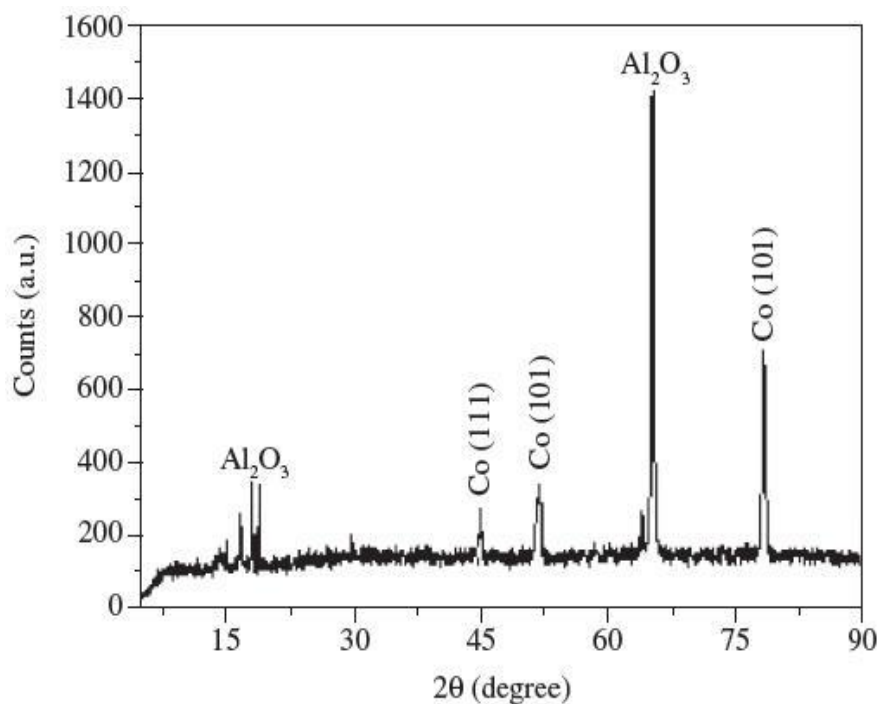
نتایج این تحقیق نشان داد که جهت آسان مغناطیسی نانوسیم‌ها در راستای عمود بر نانوسیم‌های کبالت قرار دارد.

کافارنا^۱ و همکارانش نیز یک روش رشد نانوسیم‌های کبالت به روش الکتروانباشت را گزارش کرده‌اند [۱۱]. در این کار ابتدا قالب‌های آلومینای متخلخل در محلول اسید سولفوریک طی آنودایز

¹ Caffarena

چند مرحله‌ای ساخته شدند. سپس قالب‌ها به کمک روش الکتروانباشت در محلول شامل ۴۰۰ g/l از سولفات کبالت هفت آبه ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) و ۴۰ g/l از اسید بوریک (H_3BO_3) با کبالت پر شدند.

آنها ساختار نانوسیم‌های تهیه شده را توسط پراش پرتو X مورد مطالعه قرار دادند. شکل (۸-۱) یک الگوی پراش پرتو X نوعی مربوط به این نمونه‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۸-۱: الگوی پراش پرتوی X نانوسیم‌های کبالت [۱۱].

در الگوی پراش بدست آمده تشکیل قله‌های متناظر با کبالت و قالب آلومینیوم دیده می‌شود. آنها سپس قالب نانوسیم‌ها را به کمک محلول سود (NaOH) کاملاً از بین بردند. نانوسیم‌های کبالت بدست آمده به کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری^۱ (TEM) مورد مطالعه قرار گرفتند. تصویر نانوسیم آزاد شده از قالب در شکل (۹-۱) نشان داده شده است.

¹ Transmission Electron Microscopy



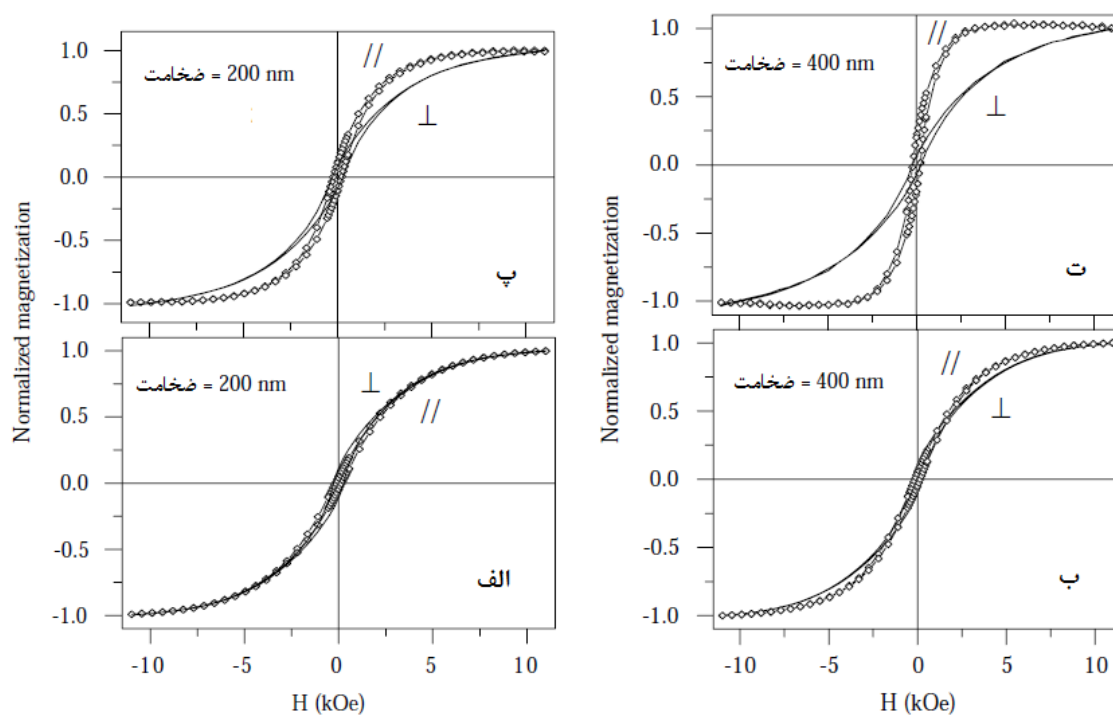
شکل ۹-۱: تصویر TEM نانوسیم آزاد شده از قالب [۱۱].

ریواس^۱ و همکارانش به مطالعه‌ی خواص مغناطیسی نانوسیم‌های کبالت تهیه شده بر روی قالب-های صنعتی پرداخته‌اند [۱۲]. اندازه‌گیری‌های مغناطیسی در جهت موازی و عمود بر نانوسیم‌ها نشان می‌دهد که خاصیت مغناطیسی همچون مغناطش باقی مانده و وادارندگی مغناطیسی با تغییر طول نانوسیم‌ها تغییر می‌کند. نتایج این اندازه‌گیری‌ها نشان می‌دهد که برای طول کمتر از یک میکرومتر محور آسان در راستای موازی با نانوسیم‌ها قرار دارد. منحنی‌های پسماند اندازه‌گیری شده برای نانوسیم‌های به طول کمتر از یک میکرومتر در شکل (۱-۱۰ الف، ب) و برای طول بیشتر از یک میکرومتر در شکل (۱-۱۰ پ، ت) آورده شده است.

همانطور که در این شکل‌ها دیده می‌شود برای نانوسیم‌های به طول کمتر از یک میکرومتر وابستگی قابل توجهی به جهت اندازه‌گیری دیده نمی‌شود، در حالی که برای نانوسیم‌های با طول

¹ Rivas

بیشتر از یک میکرومتر وابستگی به جهت معنادار می‌باشد.



شکل ۱-۱۰: منحنی‌های پسماند اندازه‌گیری شده برای نانوسیم‌های به طول الف، ب) کمتر و پ، ت) بیشتر از یک میکرومتر در دو جهت عمود و موازی با نانوسیم‌ها [۱۲].

لایه نشانی به روش الکتروانباشت و فرایند آنودایز

۲-۱- مقدمه

هدف اصلی در این پایان نامه، ساخت قالب‌های متخلخل و انباشت نانوذرات کبالت بر روی این قالب‌های متخلخل به روش الکتروانباشت است که در نهایت به رشد نظم‌دار نانوسیم‌های کبالت منجر شود. توجه به عنصر کبالت به دلیل فرومغناطیسی بودن آن و در نتیجه کاربردهای فراوان نانوسیم‌های تولید شده در ساخت حسگرهای مغناطیسی و حافظه‌های ذخیره‌ی اطلاعات می‌باشد. کبالت عنصری فلزی سخت به رنگ سفید-نقره‌ای، دارای سختی زیاد، براق و ترد است. این عنصر در سال ۱۷۳۷ توسط گئورگی برندت^۱ کشف شد [۱۳]. کبالت به ندرت به صورت خالص و غیر ترکیبی در طبیعت یافت می‌شود. این عنصر از لحاظ خواص فیزیکی شباهت زیادی به نیکل و آهن دارد و از نظر شیمیایی فعال است. فلز کبالت خالص از طریق احیاء ترکیباتش توسط آلومینیوم، کربن یا هیدروژن بدست می‌آید. این ماده در هوا و آب پایدار است. این عنصر در جدول تناوبی در کنار عنصر نیکل قرار دارد و از لحاظ مغناطیسی از عناصر فرومغناطیس به حساب می‌آید.

ضریب نفوذپذیری^۲ مغناطیسی کبالت دو سوم آهن است. ترکیب کبالت با آهن و نیکل آلیاژی را به نام آلنیکو^۳ می‌سازد که ترکیبی با خاصیت مغناطیسی قوی است و کاربردهای زیادی در صنایع مختلف دارد. کبالت دارای دو ساختار پایدار توده‌ای متفاوت تنگ پکیده‌ی شش گوشه‌ی^۴ و مکعبی مرکز پر^۵ می‌باشد. اندازه‌ی ثابت شبکه‌ی a و c آن در ساختار hcp به ترتیب برابر $2/507 \text{ \AA}$ و $4/093 \text{ \AA}$ است. ثابت شبکه کبالت در ساختار fcc برابر $2/51 \text{ \AA}$ گزارش شده است [۱۴].

۲-۲- الکتروشیمی

دانش الکتروشیمی با انتقال الکترون در فصل مشترک محلول / الکتروود سروکار دارد. در سال

¹ George Brandt

² Permeability

³ Alnico

⁴ Hexagonal close-packed

⁵ Face-centered cubic

۱۸۳۵، مایکل فارادی^۱ آند، کاتد، الکتروُد، الکترولیت، و یون را تعریف کرد؛ مفاهیمی که بدون استفاده از آن‌ها توصیف مفاهیم الکتروشیمی غیرممکن است.

۲-۱-۲- اصطلاح شناسی

تعاریفی که در پی می‌آید تا حد امکان بر اساس اصول آیوپاک^۲ هستند [۱۵]:

سلول الکتروشیمیایی^۳: 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 خودبه خودی انجام گیرد، سلول گالوانیک^۴، و وقتی واکنش‌ها غیرخودبه خودی هستند، سلول الکترولیتیک^۵ است.

الکتروُد: در الکتروشیمی یک رسانا یا یک نیمرسانای در یک سلول الکتروشیمیایی الکتروُد نامیده می‌شود که یک فاز رسانا بوده و عامل انتقال الکترون می‌باشد. یک الکتروُد می‌تواند نقش آند یا کاتد را داشته باشد.

آند: الکتروُدی که فرایند اکسایش در آن اتفاق می‌افتد.

کاتد: الکتروُدی که فرایند کاهش در آن رخ می‌دهد.

جریان کاتدی: جریانی که شامل حرکت الکترون‌ها از یک الکتروُد به الکترولیت می‌باشد، جریان کاتدی یا جریان احیاء نامیده می‌شود.

جریان آندی: جریانی را که در اثر شارش الکترون‌ها از الکترولیت صورت می‌گیرد، جریان آندی یا جریان اکسیداسیون می‌نامند.

¹ Michael Faraday

² IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)

³ Electrochemical Cell

⁴ Galvanic

⁵ Electrolytic

اکسایش^۱: فرآیندی که در آن یک گونه شیمیایی یک یا چند الکترون از دست می‌دهد؛ این عمل، معکوس احیاء است.

احیاء^۲: فرآیندی که در آن یک گونه شیمیایی یک یا چند الکترون می‌گیرد؛ این فرآیند، معکوس اکسایش است.

فصل مشترک (پیوندگاه): در یک سلول الکتروشیمیایی فصل مشترک مکانی است که دو فاز مجزا، با هم در تماس هستند: مانند جامد – محلول (الکتروُد – محلول)، دو مایع با غلظت و/یا ترکیب-های متفاوت (الکتروُد مرجع – محلول).

الکترولیت: محلولی رسانا است که محیط بین الکترودها را در درون پیل^۳ تشکیل می‌دهد و شامل تمام یون‌های فلزی عناصر مورد انباشت بر روی زیرلایه (الکتروُد کار) می‌باشد. الکترولیت می‌تواند شامل یون‌های دیگری از جمله عوامل کمپلکس‌کننده^۴ و بافرها^۵ که باعث افزایش رسانایی محلول می‌گردد نیز باشد. وجود این عوامل مقاومت الکتریکی بین الکتروُد کار و الکتروُد ثانویه را کاهش می‌دهد که این امر منجر به کاهش افت پتانسیل بین الکترودها می‌گردد.

۲-۳- عوامل موثر بر فرایند الکتروانباشت

کمیت‌های فیزیکی و شیمیایی مهمی می‌توانند بر کیفیت انباشت نانوسیم‌ها موثر باشند. از جمله-ی این پارامترها می‌توان به غلظت یون‌های فلزی در الکترولیت، دما، pH الکترولیت، بهره‌ی جریان، پتانسیل انباشت، چگالی جریان، شکل هندسی و فاصله‌ی بین الکترودها، موادافزودنی‌ها و جنس زیرلایه را نام برد. پتانسیل بهینه با تغییر pH الکترولیت و دمای آن تغییر می‌کند. دمای الکترولیت

¹ Oxidation

² Reduction

³ Cell

⁴ Complex

⁵ Buffer

می‌تواند روی واکنش‌های شیمیایی، مقاومت الکترولیت و در نتیجه جریان گذرنده از حمام برای یک ولتاژ خاص تاثیرگذار باشد. pH الکترولیت، اندازه‌گیری غلظت یون هیدروژن در الکترولیت است که با رابطه‌ی (۱-۲) تعیین می‌شود [۱۶]:

$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+) \quad (1-2)$$

pH الکترولیت را می‌توان با اضافه کردن بافرها کنترل کرد. با توجه به رابطه‌ی بالا با افزایش غلظت یون هیدروژن pH محلول کاهش می‌یابد و خاصیت اسیدی محلول بیشتر می‌شود.

۲-۴- فرایند انتقال جرم

این پدیده نقشی اساسی در همه‌ی فرایندهای الکتروانداخت بر عهده دارد. حرکت ماده از محلی به محلی دیگر در الکترولیت را انتقال جرم می‌گویند که در اثر اختلاف پتانسیل شیمیایی یا الکتریکی بین دو محل و یا از حرکت یک عنصر حجمی در محلول ناشی می‌شود. با اعمال یک میدان الکتریکی خارجی ناحیه‌ای مرزی در فصل مشترک الکتروود کار و محلول ایجاد می‌شود و جریان به وسیله‌ی یون‌های درون محلول حمل می‌گردد، به این ترتیب یون‌های مثبت به سمت کاتد حرکت می‌کنند. جابه‌جایی یون‌های فلزی که همان انتقال جرم است در داخل الکترولیت به سه صورت انجام می‌پذیرد [۱۶]:

۱. پخشی^۱: حرکت الکترون‌ها در اثر گرادیان غلظت را فرایند پخشی گویند که بستگی به مساحت سطح الکتروود دارد.

۲. مهاجرت^۲: به حرکت یون‌ها تحت تاثیر میدان الکتریکی خارجی فرایند مهاجرت گویند. این میدان معمولاً با ایجاد اختلاف پتانسیل بین الکتروودها ایجاد می‌شود.

¹ Diffusion

² Migration

۳. همرفت^۱: به حرکت یون‌ها تحت تاثیر نیروهای مکانیکی مانند نیروهای چرخشی و یا

هیدرودینامیکی جریان همرفت گویند.

۲-۵- روابط بنیادی

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



که در آن O گونه اکسیده، R گونه کاهیده و n تعداد الکترون‌ها در این واکنش است. فرض کنید E^0 پتانسیل انجام این واکنش از سمت چپ به راست باشد، آنگاه اگر فعالیت واکنش‌دهنده‌ها و محصولات برابر واحد باشد، E^0 را پتانسیل الکتروود استاندارد^۲ یا پتانسیل استاندارد می‌نامند. حال اگر پتانسیل استاندارد مثبت باشد، واکنش در جهت رفت خود به خودی است، اما اگر پتانسیل استاندارد منفی باشد، واکنش در جهت مستقیم خودبه‌خودی نبوده 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 الکتروود را منفی‌تر از پتانسیل استاندارد تنظیم کنیم، آنگاه واکنش در جهت مستقیم انجام خواهد شد. به عنوان مثال برای الکتروولیت شامل اتم‌های کبالت یون‌های Co^{2+} ، در سطح الکتروود به صورت خود به خودی به Co تبدیل نمی‌شود، مگر آنکه پتانسیلی منفی‌تر از ۰/۲۸- بین الکتروود و محیط اطراف آن برقرار شود [۱۷].

^۱ Convection

^۲ Standard Electrode Potential

۲-۶- قانون فارادی^۱ و محاسبه جرم و ضخامت لایه انباشت شده

رساناهای الکترونی و یونی تفاوت‌های زیادی با یکدیگر دارند. در فلزات جریان الکتریکی فقط توسط الکترون‌ها انتقال می‌یابد، اما در الکترولیت‌ها 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 الکترو-الکترولیت اکسایش یا کاهش می‌یابند متناسب باشد. 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.

با اندازه‌گیری بار انتقال یافته در یک واکنش اکسایشی یا کاهش (مثلاً با انتگرال‌گیری لحظه‌ای از جریان عبوری)، و با مشخص کردن مساحت ناحیه تحت واکنش (A)، با استفاده از رابطه (۲-۴) می‌توان ضخامت (t) ناحیه انباشت یا تجزیه شده را تعیین کرد:

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

در این رابطه M و ρ به ترتیب جرم مولی و چگالی ماده انتقال یافته، F ثابت فارادی و n تعداد الکترون‌هایی است که به ازای هر مول محصول جابه‌جا می‌شود [۱۸].

۲-۷- 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. در روش اول که روش پتانسیوستاتیک^۲ است، یک ولتاژ ثابت اعمال می‌شود و جریان حاصله اندازه‌گیری می‌گردد [۱۹-۲۰]. روش دیگر که به روش گالوانواستاتیک^۳ معروف است، یک چگالی جریان ثابت اعمال شده و با تغییر

¹ Faraday's Law

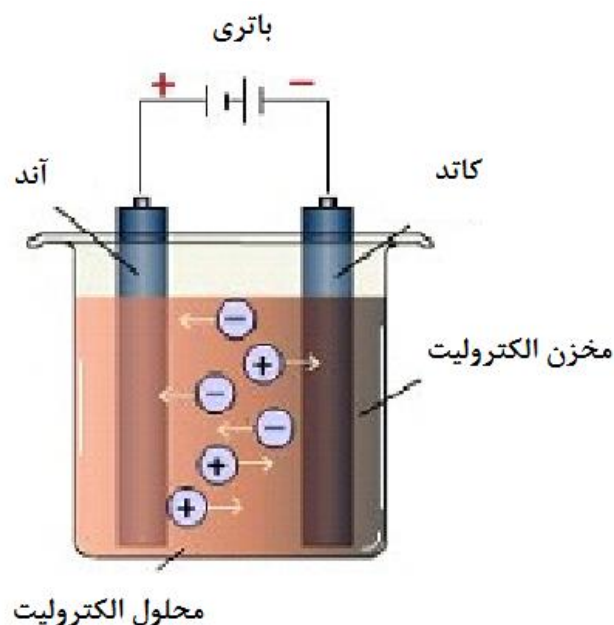
² Potentiostatic

³ Galvanostatic

ولتاژ در مقدار ثابتی حفظ می‌شود. گروه‌های زیادی با استفاده از این روش به رشد لایه‌های نازک پرداخته‌اند [۲۱-۲۲]. در این پژوهش روش دوم به کار گرفته شده است.

۲-۸- معرفی فرآیند آنودایز و روش‌های مختلف آن

فرایند آنودایز^۱ یک فرآیند الکتروشیمیایی است که بر روی برخی از فلزات مستعد قابل انجام با توجه به ماهیت الکترولیت مورد استفاده، این فرآیند منجر به تشکیل دو نوع لایه‌ی اکسیدی سدی^۲ و متخلخل^۳ روی سطح فلزات می‌شود. در حالت کلی، آنودایز به دو روش: آنودایز با پیش‌الگوی راهنما^۴ و آنودایز خود نظم یافته^۵ انجام می‌شود. در آنودایز، فلز مورد نظر مانند: آلومینیوم، تیتانیوم، پلاتین، پلادیم، نیکل، تنگستن با درصد خلوص بسیار بالا، به عنوان آند و رسانای دیگری همچون گرافیت، در جایگاه کاتد می‌نشیند و ماهیت الکترولیت نیز، بسته به نوع لایه‌ی اکسیدی و خصوصیات آن (مانند قطر حفره‌ها، فاصله‌ی بین حفره‌ها) تغییر می‌کند [۲۳].



شکل ۲-۱: یک تصویر شماتیک از یک سلول الکتروشیمیایی [۲۳].

^۱ Anodization process

^۲ Barrier layer oxide

^۳ Porous

^۴ Pre patterned-guided anodization process

^۵ Self-organized anodization process

فرآیند آنودایز در یک سلول الکتروشیمیایی انجام می‌شود، یک سلول الکتروشیمیایی همانند شکل (۱-۲) متشکل از سه بخش اصلی کاتد، آند و محلول الکترولیت می‌باشد.

لایه‌ی اکسید فلز آنودایز شده، به وسیله‌ی عبور جریان مستقیم از محلول الکترولیت، رشد می‌کند. قطعه فلز مورد آزمایش، به عنوان آند عمل می‌کند. جریان الکتریکی، هیدروژن را در کاتد (الکتروود منفی) و اکسیژن را در سطح آند (الکتروود مثبت) آزاد نموده و منجر به رشد لایه‌ی اکسیدی می‌گردد. در فرایند آنودایز می‌توان جریان‌های متناوب و یا پالسی نیز استفاده کرد. با توجه به جنس فلز و الکترولیت مورد استفاده، آنودایز در ولتاژهای متفاوتی می‌تواند انجام پذیرد [۲۴].

۹-۲- تعریف تخلخل

نسبت حجمی فضای خالی ماده‌ی متخلخل به حجم کل ماده، تخلخل^۱ نامیده می‌شود. به موادی که تخلخل آنها بین ۰/۲ تا ۰/۹۵ باشد مواد متخلخل می‌گویند. حفره‌ای که متصل به سطح آزاد ماده است، حفره‌ی باز^۲ نام دارد که برای صاف کردن، غشا، جداسازی و کاربردهای شیمیایی مثل کاتالیزور و کروماتوگرافی^۳ مناسب است. به حفره‌ای که دور از سطح آزاد ماده است حفره‌ی بسته^۴ می‌گویند که وجود آن تنها سبب افزایش مقاومت گرمایی و اکوستیکی و کاهش وزن ماده می‌شود. حفره‌ها دارای اشکال گوناگونی همچون کروی، استوانه‌ای، شیار، قیفی شکل و یا آرایش شش گوش هستند [۲۵].

در عمل عبارت نانو تخلخل برای موادی که دارای حفره‌هایی با قطر کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر هستند به کار برده می‌شود. اکسیدهای نانومتخلخل فلزی مانند دی اکسید تیتانیوم (TiO_2)، اکسید روی (ZnO)، دی اکسید زیرکونیوم (ZrO_2) و آلومینا (Al_2O_3)، فعالیت بسیار بیشتری از حالت معمولی خود دارند.

¹ Porosity

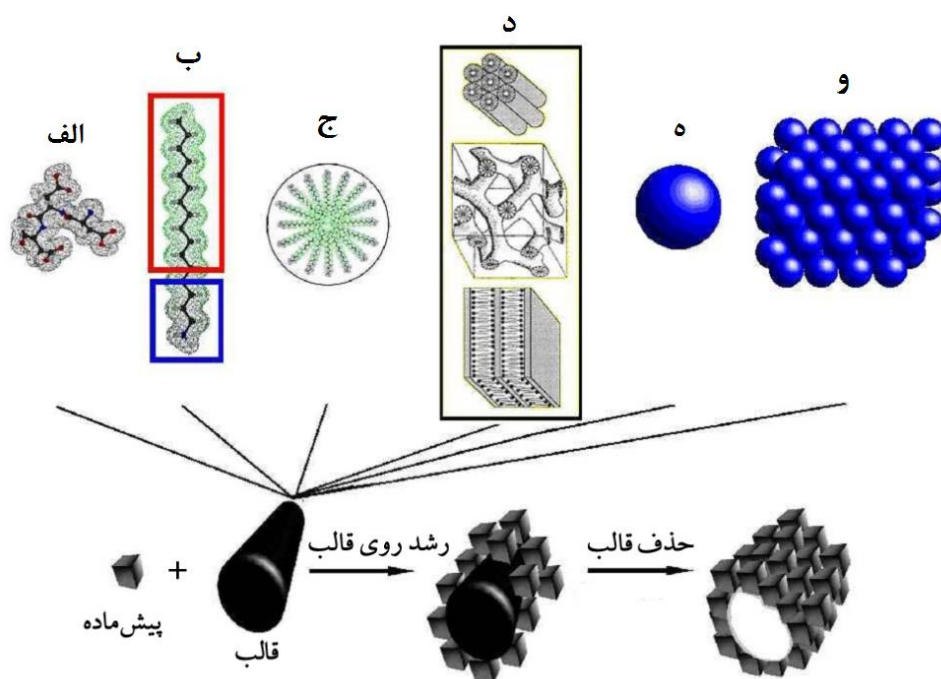
² Open Pore

³ Chromatography

⁴ Closed Pore

این مواد نانومتخلخل را می‌توان به روش ریزموج و گرمایی^۱ و سنتز قالب دار^۲ ایجاد نمود. مزیت بارز سنتز قالبی، کنترل دقیق شکل و اندازه‌ی حفره است [۲۶-۲۷]. در شکل (۲-۲) مراحل رشد به روش سنتز قالبی و قالب‌های رایج مورد استفاده نشان داده شده است [۱].

در شکل (۲-۳)، به طور شماتیک تصویر سطح آلومینای متخلخل ایده آل تهیه شده به روش آنودایز خود نظم یافته، به همراه آرایش شش گوشه و بخش‌های مختلف قالب که شامل فلز آنودایز نشده، لایه‌ی سدی، ضخامت لایه‌ی متخلخل، مرز سلول و حفره‌ها است، نشان داده شده است [۲۵].



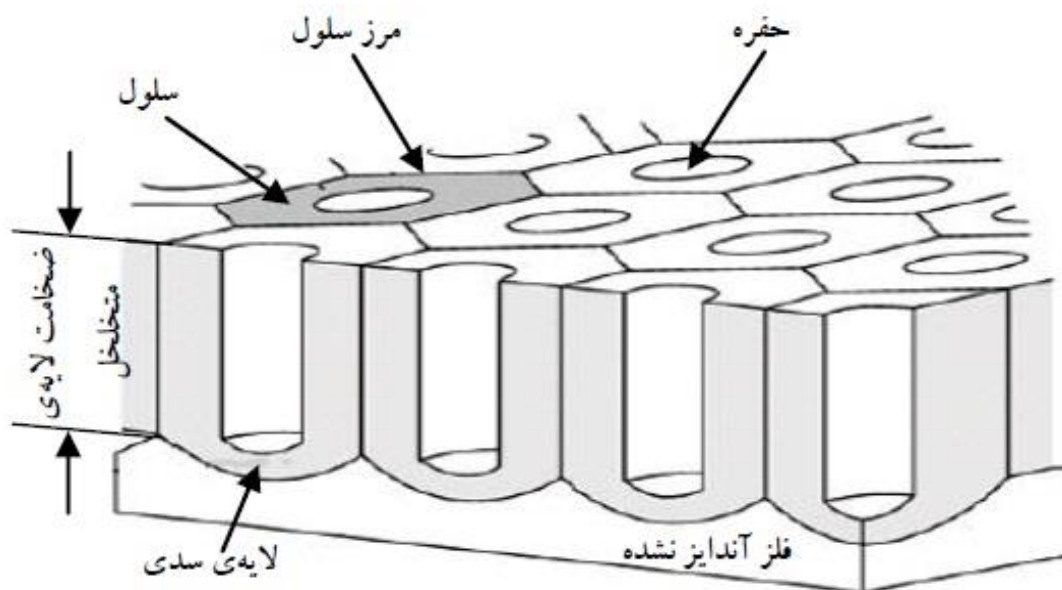
شکل ۲-۲: روش سنتز قالبی و قالب‌های رایج در آن: الف) تک مولکول، ب) مولکول دوگانه دوست^۳ (دارای یک رشته‌ی آلی چربی دوست (قسمت بالا) و یک سر آب دوست (قسمت پایین) و ج) مایسل^۴، خوشه‌ای از مولکول‌های دوگانه-دوست د) مواد پیچیده‌تر، ه) یک ساختار کروی، و) دسته از آنها [۱].

¹ Microwave and Hydrothermal Method

² Template synthesis

³ Amphiphile

⁴ Micelle



شکل ۲-۳: نانوحفره های تولید شده در آلومینا، به روش آنودایز خود نظم یافته [۲۵].

۲-۹-۱- انواع لایه های اکسیدی

نوع و ماهیت الکترولیت مورد استفاده در فرآیند آنودایز، تعیین کننده ی نوع رشد لایه ی اکسید، روی سطح فلز است. همان گونه که قبلا نیز اشاره شد آنودایز منجر به تولید دو نوع لایه ی اکسیدی می شود:

۱. لایه ی اکسید سدی: لایه ای نامتخلخل و نارسا و به شدت چسبنده است و روی سطح فلز تشکیل می گردد [۲۸].

۲. لایه ی اکسید متخلخل: لایه ی اکسید حاصل از فرآیند آنودایز در حضور اسیدهای قوی است [۲۹].

چون ضخامت لایه ی اکسید سدی (D_B) متناسب با پتانسیل اعمالی در آنودایزیشن نهایی است، با تغییر پتانسیل اعمالی می توان ضخامت این لایه را تعیین کرد. ضخامت این لایه از رابطه ی (۲-۵) قابل دستیابی است [۳۰]:

$$D_B = (1.2 \text{ nm/V}) \times (\text{پتانسیل اعمالی}) \quad (۵-۲)$$

لایه‌ی اکسید سدی ایجاد شده در ولتاژهای بالا یک مانع مهم برای انباشت الکتروشیمیایی به شمار می‌آید.

برای آنودایز آلومینیوم، اسید سولفوریک، اسید اکسالیک و اسید فسفریک بیشترین کاربرد را دارند [۳۱].

۲-۹-۱-۱ آنودایز خود نظم یافته

در این روش، حفره‌ها به صورت خود انگیخته^۱ و با اعمال ولتاژ به سلول الکتروشیمیایی، شکل می‌گیرند و به همین دلیل به این نام شناخته می‌شود [۳۲]. در توضیح خود نظم یافته بودن این فرآیند، یک حالت پایا برای رشد حفره‌ها در نظر گرفته می‌شود. در آنودایز خود نظم یافته، حفره‌ها به صورت عمود بر سطح زیر لایه‌ی فلزی رشد می‌کنند. این امر در حالت تعادل بین دو فرایند رقابتی زیر رخ می‌دهد:

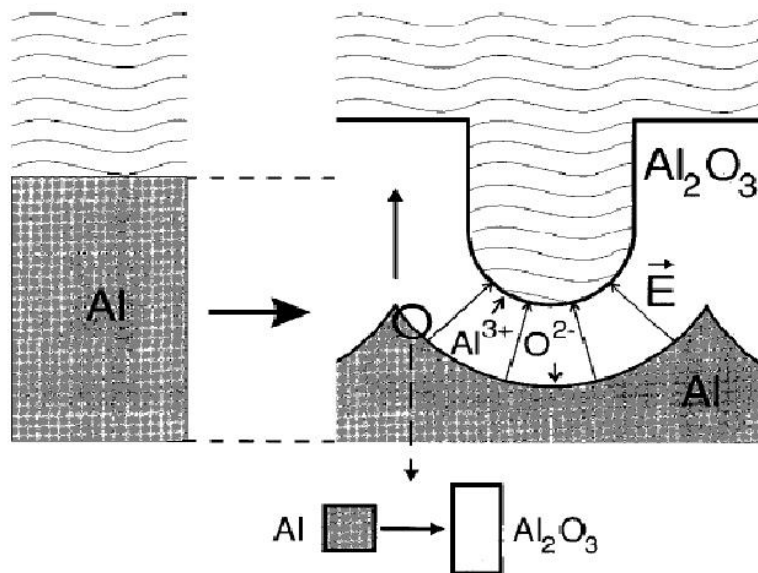
الف) حل شدن لایه‌ی اکسید در سطح مشترک لایه‌ی اکسید و الکتrolیت، که ناشی از حضور میدان الکتریکی می‌باشد.

ب) رشد لایه‌ی اکسید در سطح مشترک فلز و لایه‌ی اکسید.

رخداد دوم به دلیل مهاجرت یون‌های حامل اکسیژن (O^{2-}) و هیدرواکسید (OH^-) از محلول الکتrolیت به درون لایه‌ی اکسید، در ته حفره‌ها اتفاق می‌افتد. از طرف دیگر، یون‌های فلزی، که در لایه‌ی اکسید در حال پیشروی هستند، در سطح مشترک لایه‌ی اکسید و الکتrolیت، به درون محلول الکتrolیت رانده می‌شوند، شکل (۲-۴). در واقع مهاجرت یون‌های فلزی به درون محلول الکتrolیت،

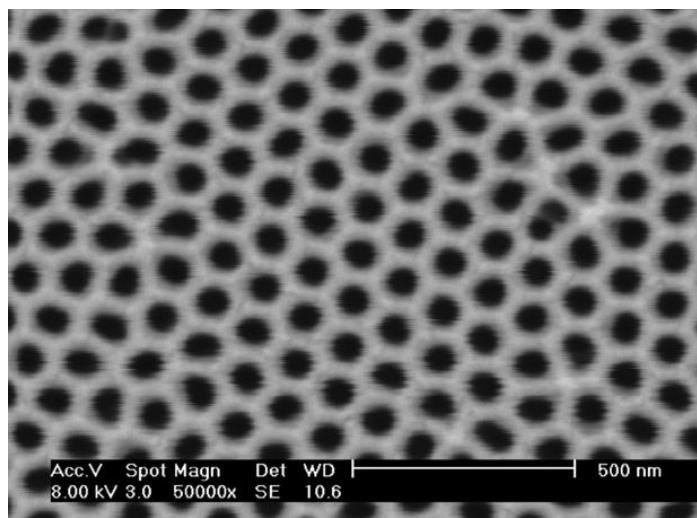
¹ Self-assembled

شرط لازم برای رشد لایه‌ی اکسید متخلخل می‌باشد؛ زیرا زمانی که این یون‌ها به سطح مشترک لایه‌ی اکسید و الکترولیت می‌رسند، موجب رشد لایه‌ی سدی می‌شوند و به این ترتیب در شکل‌گیری لایه‌ی اکسید ایفای نقش می‌کنند [۳۳].



شکل ۲-۴: نحوه‌ی مهاجرت یون‌ها و شکل‌گیری نانوحفره‌ها طی فرآیند آنودایز آلومینیوم [۳۳].

در شکل (۲-۵) نمونه‌ای از حفره‌های به دست آمده از آنودایز خود نظم یافته نشان داده شده است.



شکل ۲-۵: قالب آلومینای ایجاد شده به روش آنودایز خود نظم یافته [۳۴].

ادوات مشخصه‌یابی و روش آماده‌سازی نمونه

۳-۱- معرفی ادوات مشخصه‌یابی نمونه‌ها

در این بخش به معرفی دستگاه‌های استفاده شده برای مشخصه‌یابی نمونه‌ها در این کار پرداخته شده است.

۳-۱-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، یکی از انواع بسیار معروف میکروسکوپ‌های الکترونی است که امروزه به طور گسترده در بررسی نانو ساختارها مورد استفاده قرار می‌گیرد. مکانیزم عملکرد این میکروسکوپ با میکروسکوپ‌های نوری کاملاً متفاوت است. در میکروسکوپ‌های نوری به علت بلند بودن طول موج نور، عملاً تصاویر در بزرگنمایی‌های بالای ۲۰۰۰ مرتبه وضوح خود را از دست می‌دهند. منظور از وضوح یا قدرت تفکیک^۲ کمترین فاصله بین دو نقطه‌ای است که بتوان آنها را از هم تفکیک کرد. در میکروسکوپ‌های الکترونی به جای امواج نوری از پرتوهای الکترونی استفاده می‌شود. از آنجایی که طول موج وابسته به یک الکترون می‌تواند بسیار کوتاه باشد، پس در میکروسکوپ‌های الکترونی می‌توان به بزرگنمایی بسیار بالا دست یافت. در ابتدا مزیت اصلی استفاده از دستگاه SEM، تهیه‌ی تصاویر میکروسکوپی به طور مستقیم از نمونه‌های جامد با وضوح و قدرت تفکیک بسیار بهتر در مقایسه با میکروسکوپ‌های نوری بود. اما امروزه قدرت عملیاتی دستگاه توسعه یافته و به امکانات بیشتری، نظیر پرتو ایکس برای تعیین ترکیب شیمیایی و کانال‌های الکترونی^۳ جهت تشخیص وضعیت بلوری مجهز گردیده است.

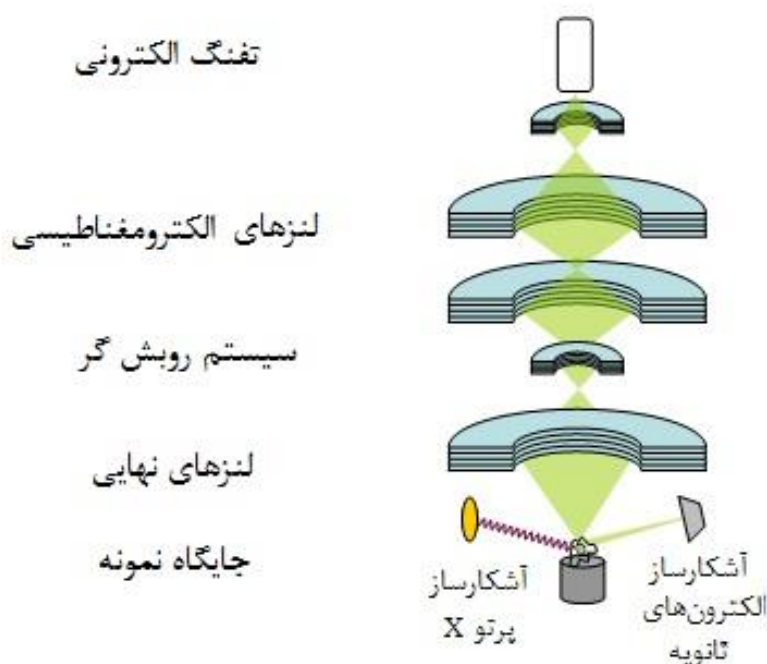
یک میکروسکوپ الکترونی روبشی همان‌طور که در شکل (۳-۱) نشان داده است دارای شش جزء اصلی می‌باشد که عبارتند از: تفنگ الکترونی، عدسی‌های الکترومغناطیسی، سیستم روبش، آشکارسازها، سیستم نمایش تصویر و سیستم خلا. در این نوع میکروسکوپ‌ها، تفنگ‌های الکترونی

^۱ Scanning electron microscopy

^۲ Resolution strength

^۳ Electron channeling

جهت تولید پرتوی الکترونی استفاده می‌شود [۳۵]. این تفنگ‌ها بر مبنای نشر گرمایونی^۱ یا نشر میدانی^۲ عمل می‌کنند و از جنس تنگستن یا هگزا براید لانتانم می‌باشند. تفنگ‌های الکترونی نشر میدانی از پدیده‌ی تونلی جهت تولید الکترون استفاده می‌کنند. در این نوع تفنگ الکترونی، سطح تحت یک ولتاژ بسیار بالا قرار می‌گیرد و الکترون‌ها می‌توانند سطح آن را ترک کنند، بدون آنکه نیاز به اعمال انرژی تابع کاری ترمویونی باشد. قدرت فیلامان‌های نشر میدانی بسیار بیشتر از فیلامان‌های ترمویونی است [۳۶]. از آنجا که پرتوی مورد استفاده در SEM از نوع الکترونی است، عدسی‌های الکترومغناطیس جهت باریک کردن و متمرکز کردن آنها به کار می‌روند.



شکل ۳-۱: طرح واره‌ای از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM [۳۵].

عدسی‌هایی که در سیستم SEM استفاده می‌شوند شامل دو نوع متمرکز کننده و نهایی می‌باشند که هر یک با هدف خاصی در دستگاه تعبیه شده‌اند. برای کار با میکروسکوپ الکترونی به محیط خلا نیاز است. به همین دلیل پس از قرار دادن نمونه در محفظه، اتمسفر داخل ستون میکروسکوپ به

¹ Thermoionic

² Field Emission

کمک پمپ‌های مناسب به یک خلا مناسب می‌رسد. وقتی که خلا مورد نیاز حاصل شد، پرتوی الکترونی تولید و توسط عدسی‌های الکترومغناطیسی باریک روی نمونه متمرکز می‌شود. در حقیقت پرتوی الکترونی بر روی نمونه روبش می‌شود تا از نقاط مختلف آن اطلاعات کافی به دست آید. در نتیجه‌ی برخورد پرتوی الکترونی با نمونه، سیگنال‌های مناسب تولید می‌شوند که توسط آشکارسازها دریافت و در نهایت به تصویر یا دیگر اطلاعات موردنظر تبدیل می‌شوند. [۳۵-۳۶].

نمونه‌ی مورد مطالعه در یک دستگاه SEM، باید ویژگی‌هایی داشته باشد که مهم‌ترین آنها ابعاد محدود و صلب بودن نمونه است. برای بررسی نمونه‌ها با این میکروسکوپ ابتدا باید آنها را آماده‌سازی کرد. رسانا بودن سطح نمونه شرط لازم نمونه است تا بتوان آن را مورد بررسی قرار داد. به همین جهت، برای نمونه‌های نارسا، از یک پوشش نازک رسانا بر روی نمونه استفاده می‌شود. به دو علت نمونه یا حداقل سطح نمونه باید رسانای الکتریسیته باشد:

۱. عملیات روبش الکترونی انجام گیرد و امکان حرکت الکترون‌های پرتوی الکترونی روی سطح فراهم شود.

۲. پرتوهای الکترونی بازگشتی از نمونه در یک ناحیه تجمع نکنند.

بدین ترتیب، باید سطح نمونه‌های SEM با نمونه‌گیر و پایه یک مدار الکتریکی تشکیل دهند. پس سطح نمونه‌ها باید رسانا بوده و اتصال الکتریکی آن با نمونه‌گیر برقرار باشد. اگر رسانایی سطح نمونه به طور کامل برقرار نشود، الکترون‌ها در سطح نمونه تجمع نموده و این باعث شکسته شدن پرتوی الکترونی و تغییر مسیر الکترون‌ها می‌شود. پیامد نامطلوب این پدیده، سفید شدن قسمت‌هایی از تصویر است که در این صورت امکان تشخیص جزئیات تصویر در منطقه‌ی سفید شده وجود نخواهد داشت. این پدیده شارژ سطحی الکترون^۱ نام دارد. برای رسانا کردن سطح نمونه‌های نارسا معمولاً از بخار فلزاتی چون طلا، نقره، پالادیم، پلاتین، اوسمیم، ایریدیم، تنگستن، کروم و یا پوشش‌های کربنی

¹ Electron Surface Charging

استفاده می‌شود که به روش رسوب فیزیکی بخار یا کندوپاش^۱ بر سطح انباشت می‌شوند. ضخامت پوشش ایجاد شده بسیار کم است و تأثیری بر موفولوژی سطحی نمونه ندارد. حداقل ضخامت پوشش به ناهمواری سطح بستگی داشته و از $5A^\circ$ برای سطوح صاف تا $1000 A^\circ$ آنگستروم برای سطوح زبر و خشن متغیر است [۳۷].

برای مشخصه‌یابی نمونه‌های تهیه شده در این کار از یک نوع میکروسکوب الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل (FESEM Hitachi S.4160) استفاده شده است که در شکل (۲-۳) نمونه‌ای از یک میکروسکوب الکترونی روبشی مستقر در دانشکده‌ی برق دانشگاه تهران داده شده است.



شکل ۲-۳: تصویر از دستگاه FESEM مستقر در دانشکده مهندسی برق دانشگاه تهران.

¹ Sputtering

۳-۲- پراش پرتو ایکس^۱

پراش پرتو ایکس (XRD) تکنیکی قدیمی و پرکاربرد در بررسی خواص ساختاری جامدات بلوری می‌باشد. این سیستم نخستین بار توسط ویلیام هنری براگ^۲ و پسرش ویلیام لورنس براگ^۳ جهت بررسی خواص ساختاری جامدات بلوری مورد استفاده قرار گرفت که جایزه نوبل فیزیک سال ۱۹۱۵ میلادی در رشته فیزیک را برای آن‌ها به همراه داشت. در این روش از اندازه‌گیری‌های پراش پرتو ایکس روی نمونه برای تعیین ساختار بلوری آن نظیر ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین کیفی مواد ناشناس، تعیین فاز کریستال‌ها، تعیین اندازه بلورک، جهت‌گیری تک‌بلور، استرس، تنش، عیوب شبکه استفاده می‌شود.

در پراش پرتو ایکس از یک نمونه بلور مشاهده می‌شود که شدت پرتو ایکس بازتابیده از بلور، که در هر اتم بصورت الاستیک پراکنده شده‌اند (بدون تغییر طول موج)، در زوایای خاصی بیشینه است. علت بروز این رفتار به خاصیت موجی پرتو ایکس و آرایش تناوبی بلور وابسته است.

همانطور که در شکل (۳-۳) مشاهده می‌شود پرتو ایکس به صفحات بلوری برخورد کرده و بازتاب می‌شود. پرتوی ۱ که از سطح بالایی و پرتوی ۲ که از سطح زیرین منعکس می‌شوند، دارای اختلاف راه بوده که از رابطه‌ی زیر تعیین می‌شود:

$$\Delta x = 2d \sin \theta \quad (۳-۱)$$

در این رابطه Δx اختلاف راه، d فاصله صفحات بلوری و θ زاویه پرتو فرودی با سطح نمونه می‌باشد. این امر منجر به اختلاف فاز بین دو پرتو گردیده که از رابطه‌ی (۳-۲) تعیین می‌شود:

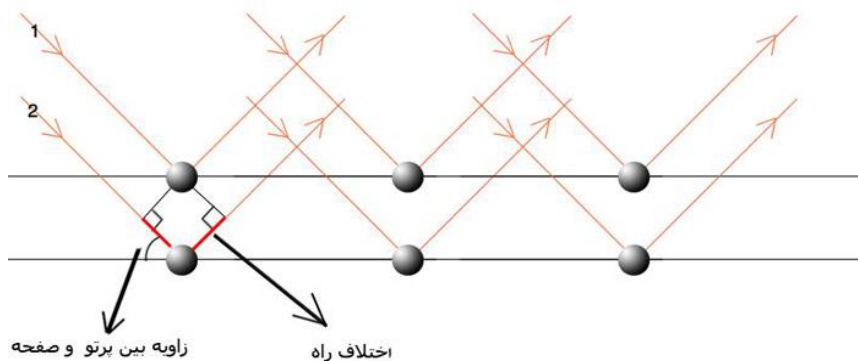
^۱ X-ray diffraction

^۲ William Henry Bragg

^۳ William Lawrence Bragg

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta x \quad (2-3)$$

در این رابطه $\Delta\varphi$ اختلاف فاز، λ طول موج پرتو و Δx اختلاف راه دو پرتو می‌باشد [۳۸].



شکل ۳-۳: پراش پرتو ایکس توسط آرایه منظم از اتم‌ها [۳۸].

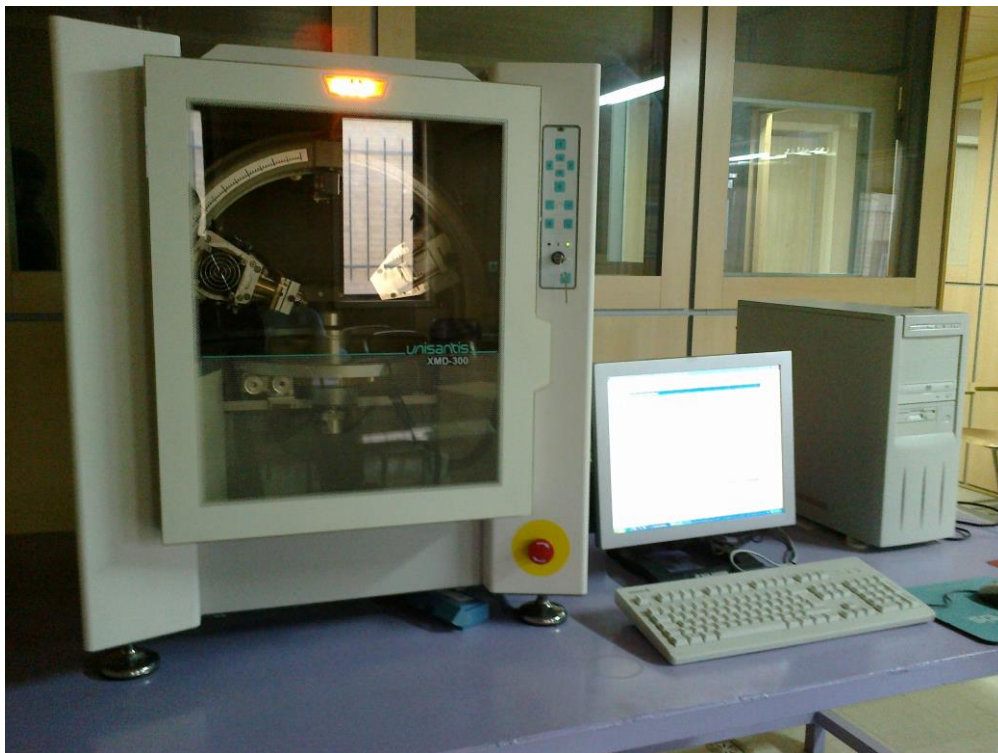
در صورتی که اختلاف فاز مضرب صحیحی از 2π باشد دو پرتو بصورت سازنده تداخل می‌کند. این الگوی برهم‌نهی در تمام طول دو صفحه تکرار می‌شود. این شرط با رابطه‌ی (۳-۳) بیان می‌شود که به نام قانون براگ^۱ معروف است:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3-3) \quad \text{عدد صحیح، } n$$

برای هر بلور می‌توان صفحات متعددی در نظر گرفت. این صفحات در فاصله بین صفحه‌ای با هم متفاوت هستند. شرایط براگ برای هر صفحه در زاویه خاصی اتفاق می‌افتد (با فرض ثابت بودن طول موج پرتو ایکس) [۳۸].

دستگاه XRD استفاده شده برای مشخصه‌یابی نمونه‌ها در این پایان نامه از نوع نمونه‌ی چرخان مدل (B8-Advance Bruker Axs) است. در شکل (۴-۳) نمونه‌ای از این دستگاه مستقر در دانشکده‌ی مهندسی معدن دانشگاه شاهرود نشان داده شده است.

¹ Bragg's law



شکل ۳-۴: دستگاه XRD موجود در دانشگاه شاهرود.

۳-۲-۱- طیف نگاری فلوئورسانس پرتو ایکس^۱

در تکنیک طیف نگاری فلوئورسانس پرتو ایکس (XRF)، آنالیز عنصری عناصر به صورت کیفی و نیمه کمی انجام می‌گیرد. در اثر تابش پرتوی ایکس و برانگیختگی نمونه، انتقال الکترون در ترازهای مختلف اتم انجام می‌گیرد که در آن هر انتقال الکترونی همراه با نشر یک خط طیفی پرتوی ایکس است. طول موج خطوط طیفی نشر شده مبنای تجزیه‌ی کیفی عناصر و شدت پرتوها، متناسب با فراوانی یا کمیت عناصر موجود در نمونه است [۳۹].

۳-۳- دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی^۲

دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) در سال ۱۹۵۶ توسط سایمون فونر^۳ اختراع شد

^۱ X-ray Fluorescence Spectroscopy

^۲ Vibrating Sample Magnetometer

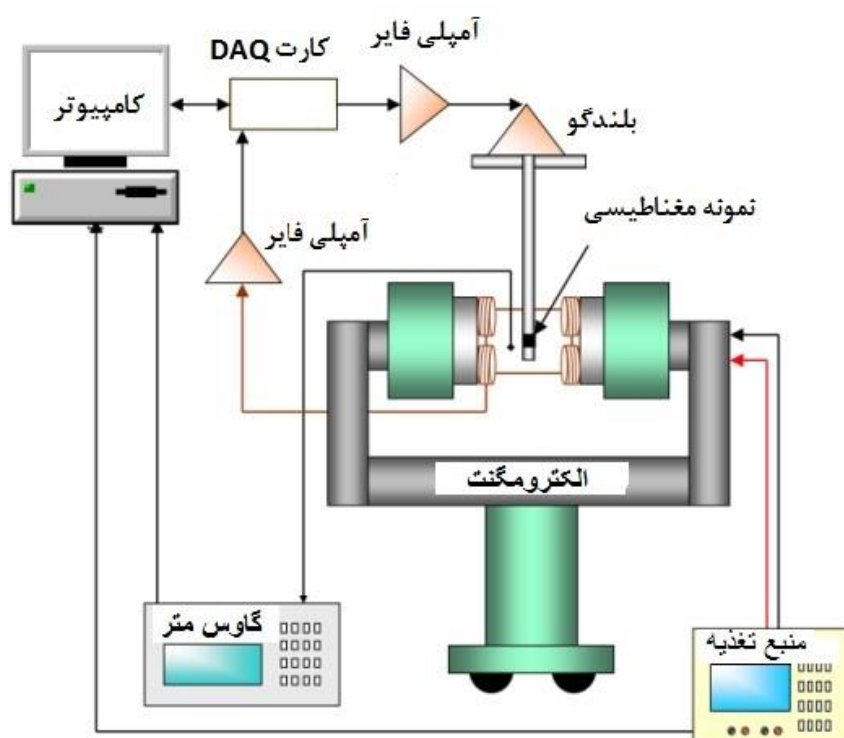
^۳ Simon Foner

[۴۰]. این دستگاه برای مشخصه یابی خواص مغناطیسی مواد بکار می‌رود.

بطور کلی مغناطیس سنج VSM از سه بخش آهنربای الکتریکی، قسمت مکانیکی و مدارها و اجزای الکتریکی تشکیل می‌شود. تصویر کلی مغناطیس سنج در شکل (۳-۵) نشان داده شده است.

۳-۳-۱- آهنربای الکتریکی

دارای ابعاد خارجی حدود یک متر است و می‌تواند میدان مغناطیسی در ناحیه‌ای بین دو قطب به فاصله ۵۵mm ایجاد نماید. به منظور خنک نمودن آهنربا از جریان آب مقطر در لوله‌های داخل سیستم، استفاده می‌شود. منبع تغذیه این آهنربا جریان DC تا حد ۱۴۰ آمپر تولید می‌نماید [۴۰].



شکل ۳-۵: طرح واره‌ای از دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی [۴۰].

۳-۳-۲- قسمت مکانیکی

این قسمت برای نگهداری نمونه در محل مناسب، چرخش آن و تولید نوسانات مکانیکی مناسب

طراحی شده است. قسمت مکانیکی، روی آهنربای الکتریکی قرار می‌گیرد و از سه بخش تولید نوسان جابجا کننده، نگهدارنده‌ی نمونه و ایزوله کننده‌ی نوسانات تشکیل شده است. قسمت میانی صفحات فنری، تحت تأثیر نیروی میدان نوسانی قرار گرفته و به نوسان در می‌آیند و همراه با خود، میله‌ی نمونه و در نتیجه نمونه‌ی را در امتداد قائم به نوسان در می‌آورند. نمونه که در انتهای یک میله‌ی غیر مغناطیسی نصب می‌شود، باید دقیقاً در مرکز تقارن سیم پیچ‌های مغناطیس سنج قرار بگیرد. محل دقیق نمونه با سه پیچ ویژه که قابلیت حرکت نمونه را در راستاهای مختلف دارد، تنظیم می‌شود.

۳-۳-۳- قسمت الکتریکی

سیگنال القا شده در سیم پیچ‌ها متناسب با مغناطش نمونه و مشخصات نوسانات است که به منظور اندازه گیری مغناطش نمونه، عامل دوم باید حذف گردد. سیگنال الکتریکی ناشی از خازن متغیر به مشخصات نوسانات مکانیکی (عامل دوم)، بستگی دارد. از آنجایی که سیگنال اصلی متناسب با هر دو عامل است، از تفاضل سیگنال اصلی و سیگنال ناشی از خازن و تقویت آن توسط یک تقویت کننده‌ی تفاضلی، مغناطش نمونه اندازه‌گیری می‌شود. به این ترتیب، تغییرات احتمالی در عامل‌های نوسان در اندازه‌ی بدست آمده برای مغناطش نمونه، اثری نخواهد داشت [۴۱].

۳-۳-۴- عملکرد دستگاه VSM

نمونه‌ای که در میدان مغناطیسی ثابتی قرار گرفته و به طور مکانیکی و با حرکت سینوسی در حال ارتعاش است با تغییر شار مغناطیسی، نیرو محرکه‌ای را در مجموعه سیم‌پیچ‌ها القا می‌کند. شار مغناطیسی از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$\varphi = AH + B(4\pi - D)M_s \sin \omega t \quad (4-3)$$

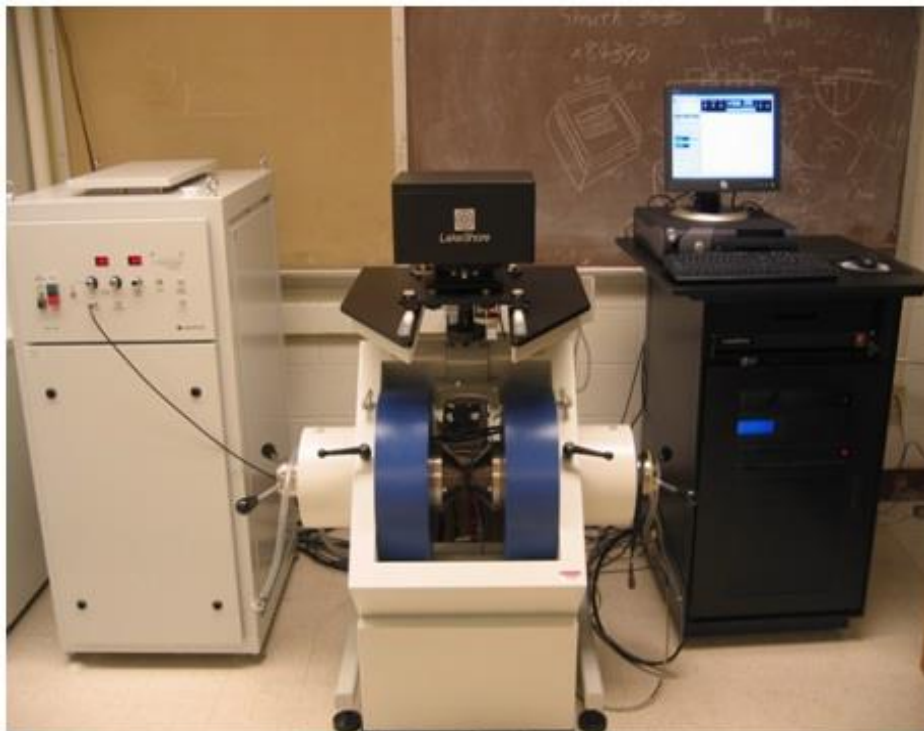
که در آن A و B ضرایب هندسی‌اند که به مجموعه سیم‌پیچ‌ها مرتبط می‌شوند، D و M_s به ترتیب ضریب مغناطش زدایی و مغناطش ذره‌اند، و ω فرکانس ارتعاش می‌باشد. بنابراین نیروی محرکه القایی

با رابطه‌ی (۵-۳) تعیین می‌شود.

$$emf = \frac{d\phi}{dt} = C(4\pi - D)Ms \omega \cos\omega t \quad (۵-۳)$$

که در آن C یک ثابت است و مقدار آن را می‌توان با توجه به مغناطش نیکل استاندارد، که مقدار آن شناخته شده است، تعیین کرد. در این سیستم مبنای اندازه‌گیری مغناطش، سیگنال حاصل از نوسانات مکانیکی نمونه است که در یک سری سیم پیچ حساس القا می‌شود. این سیگنال با ممان مغناطیسی نمونه رابطه‌ی خطی دارد. نمونه‌ها به صورت نسبی مقایسه می‌شوند. به این منظور، یک استاندارد کالیبره شده از ممان مغناطیسی، مثلاً یک کره کوچک استاندارد شده از نیکل خالص، تهیه می‌شود [۴۱].

در این پایان نامه برای بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی مدل VSM 7400 Lake Shore که در دانشگاه بیرجند مستقر است، استفاده شده است.



شکل ۳-۶: دستگاه VSM موجود در دانشگاه بیرجند.

۳-۴- دستگاه الکتروانباشت

الکتروانباشت یکی از ساده‌ترین و ارزان‌ترین روش‌های رشد لایه‌های نازک است که سرآغاز استفاده از آن به سال ۱۷۹۹ میلادی و به تولید الکتريسيته به وسیله‌ی واکنش‌های شیمیایی باز می‌گردد. اساس روش الکتروانباشت بر پایه‌ی قانون فارادی استوار است. مطابق قانون فارادی مقدار واکنش‌های شیمیایی که به موجب شار جریان به وجود می‌آیند با مقدار الکتريسيته‌ی عبوری متناسب است.

الکتروانباشت روشی است که به کمک آن می‌توان فلز و آلیاژهای فلزی را با اعمال ولتاژی مناسب جهت احیای یون‌های فلزی موجود در الکترولیت انباشت کرد. از روش الکتروانباشت جهت لایه‌نشانی، ساخت لایه‌های نازک، محافظت در برابر خوردگی در حدود آنگستروم استفاده می‌شود. الکتروانباشت مانند هر روش دیگری محدودیت‌ها و مزایای خاص خود را دارد. از مزایای روش الکتروانباشت می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. فرایند الکتروانباشت در شرایط متعارفی صورت می‌گیرد.

۲. ارزان بودن این روش در مقایسه با سایر روش‌های انباشت.

۳. امکان لایه‌نشانی در ابعاد بزرگ.

از معایب و محدودیت‌های روش الکتروانباشت نیز می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. لزوم وجود زیرلایه‌های رسانا و نیم‌رسانا.

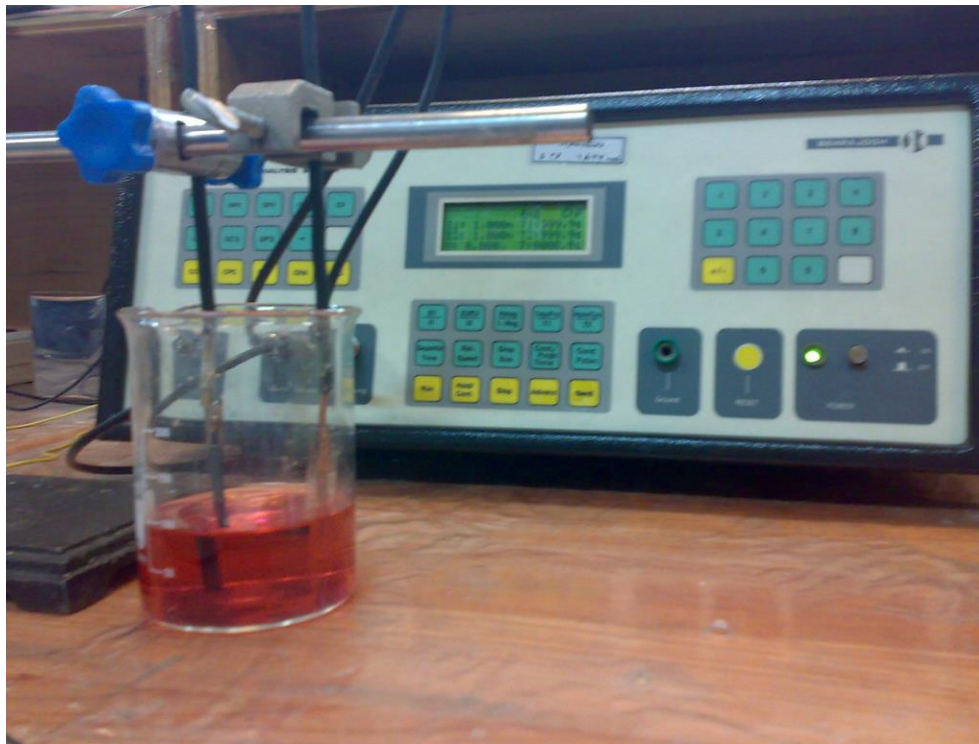
۲. انباشت ناخواسته‌ی آلودگی‌های احتمالی موجود در الکترولیت.

۳. محدودیت در ترکیبات مواد انباشت شونده [۴۲].

دستگاه الکتروانباشت قابلیت کار در مدهای مختلف پتانسیواستاتیک و گالوانواستاتیک را دارد. در روش پتانسیواستاتیک یک یا دو ماده را می‌توان به وسیله‌ی اعمال ولتاژ بر روی زیرلایه‌ی مناسب

لایه‌نشانی کرد، در استفاده از این مد کاری دستگاه، از یک سلول سه الکترودی استفاده می‌شود. یکی از الکترودها به عنوان آند (الکترود ثانویه^۱ SE) و دیگری به عنوان کاتد (الکترود کار^۲ WE) و الکترود سوم به عنوان الکترود مرجع^۳ (RE) به کار می‌روند. در مد گالوانواستاتیک از جریان ثابت برای انباشت یک یا دو ماده استفاده می‌شود. در این روش از الکترود آند و الکترود کاتد برای انباشت استفاده می‌شود.

در شکل (۷-۳) یک دستگاه الکتروانباشت مدل (BHP2063+) مورد استفاده در این کار که در آزمایشگاه رشد بلور دانشگاه شاهرود مستقر است نشان داده شده است.



شکل ۷-۳: دستگاه الکتروانباشت استفاده شده در این کار، مستقر در آزمایشگاه رشد بلور دانشگاه شاهرود.

¹ Second Electrode
² Working Electrode
³ Reference Electrode

۳-۵- زیر لایه جهت انباشت

چگونگی انتخاب زیر لایه، هم از لحاظ قابلیت متخلخل شدن و هم رسانندگی، که با توجه به محدودیت انتخاب زیر لایه‌ها در حین فرایند انباشت در روش الکتروانباشت وجود دارد، سبب شد تا از ورقه‌های آلومینیومی با خلوص ۹۸٪ به عنوان زیر لایه در این کار استفاده شود.

۳-۶- آماده سازی قالب آلومینا به عنوان زیر لایه

یکی از مهمترین مراحل قبل از اعمال شرایط آنودایز، آماده سازی زیر لایه از طریق تمیزکاری و هموارسازی ورقه‌ی آلومینیوم است، زیرا سطح زیر لایه بر فرایند آنودایز و انباشت به طور مستقیم تاثیرگذار است. برای آماده سازی زیر لایه، اولین اقدامی که انجام گرفت تهیه‌ی ورق آلومینیومی با درصد خلوص بالا است. ورق آلومینیوم تهیه شده در ابعاد $1/5\text{cm} \times 1/5\text{cm}$ برش داده شدند. پس از این مرحله سطح ورقه‌ها با آب و صابون شسته شده و با آب مقطر یک بار تقطیر داده شده به خوبی آب کشی و خشک شدند. سپس نمونه‌ها، در محلول سود^۱ ۵ درصد و در دمای محیط برای یک دقیقه قرار گرفته‌اند. بعد از این مرحله نمونه‌ها با آب مقطر فراوان آب کشی شدند و سپس برای خنثی کردن فرایند شیمیایی انجام شده در مرحله نخست، از اسید نیتریک یک مولار در دمای محیط برای یک دقیقه استفاده شد. در انتها نمونه‌ها با آب مقطر فراوان شسته و خشک شدند. با انجام این کار سطح نمونه عاری از چربی و هرگونه آلودگی دیگری می‌شود.

۳-۷- عملیات ماسک زنی زیر لایه

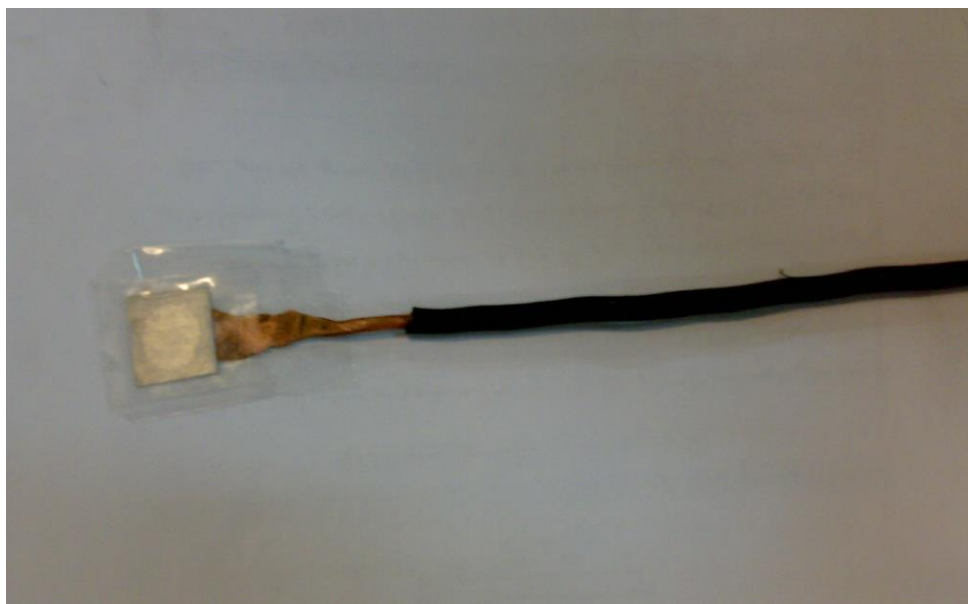
قبل از فرایند سونش الکتروشیمیایی نیاز است سطح نمونه‌ها ماسک گذاری شده و از اتصالات اهمی به خوبی اطمینان حاصل نمود. برای انجام این کار از چسب‌های مقاوم در برابر اسید و سیم مفتول مسی استفاده شد که قسمت انتهایی آن به کمک فرایند چکش کاری صاف شده است. عملیات

¹ NaOH

ماسک زنی برای کنترل سطحی که قرار است مورد آنودایز قرار گیرد و همچنین کنترل مساحت ناحیه‌ی انباشت انجام می‌پذیرد. با کنترل مساحت انباشت و به کمک قانون فارادی و با محاسبه‌ی مقدار بار انتقال یافته در زمان انباشت می‌توان مقدار ماده‌ی انباشت شده را از طریق چگالی و حجم ماده به دست آورد.

از آنجایی که روش الکتروانباشت بر انتقال بار و عبور جریان استوار است، پس باید یک اتصال اهمی خوب بین نمونه و ناحیه بیرون الکترولیت برقرار شود. برای این کار، با استفاده از چسب نواری مناسب دایره‌ای به قطر ۱۱ میلی‌متر روی سطح تمیز شده‌ی ورقه‌ی آلومینا ایجاد کردیم.

در شکل (۳-۹) تصویر نمونه‌ی آماده شده در این عملیات نشان داده شده است.



شکل ۳-۸: نمونه‌ی ماسک زده شده.

۳-۸- آماده سازی قالب آلومینای متخلخل

پس از برقراری اتصالات اهمی و عمل ماسک‌زنی اقدام به عمل متخلخل سازی نمونه‌ها کرده‌ایم. از یک سلول دو الکترودی برای این منظور استفاده شد. در این سلول نمونه نقش آند و گرافیت نقش

کاتد را دارد. دلیل استفاده از گرافیت به عنوان کاتد آن است که گرافیت با محلول الکترولیت واکنش نمی‌دهد و شستشوی آن پس از هر بار استفاده ساده‌تر است. از فرایند آنودایز چند مرحله‌ای بر روی ورقه‌ی آلومینیوم استفاده شد. ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول اسید سولفوریک ۱۰ درصد با استفاده از آب مقطر سه بار یونیزه شده، به عنوان الکترولیت جهت آنودایز تهیه شد. اولین آنودایز تحت ولتاژ ثابت ۲۵ ولت، در دمای 12°C در دستگاه اتوکلاو به مدت ۶ دقیقه انجام شد. اتوکلاو دستگاهی است که توانایی یکنواخت نگه داشت دمای مجموعه را دارد و همانند یک حمام تک دما عمل می‌کند. در شکل (۳-۱۰) نمونه‌ی قرار گرفته در دستگاه اتوکلاو نشان داده شده است.



شکل ۳-۹: دستگاه اتوکلاو استفاده شده در این کار، مستقر در آزمایشگاه رشد بلور در دانشگاه شاهرود.

سپس نمونه را با آب مقطر به‌خوبی شسته و لایه‌ی اکسید ایجاد شده در مرحله‌ی اول آنودایز را با غوطه‌وری نمونه در محلول اسید فسفریک ۱ درصد و به مدت ۲۰ دقیقه در دمای محیط می‌توان تا حد امکان از بین برد. پس از بین بردن لایه‌ی اکسید سدی در این مرحله، نمونه را با آب مقطر به‌خوبی شسته و آن را به سلول الکتروشیمیایی در دمای 12°C باز می‌گردانیم. در این مرحله نمونه برای

مدت زمان طولانی تری (زمانی برابر ۳/۵ ساعت) در شرایطی همچون مرحله‌ی آنودایز اولیه قرار می‌گیرد. پس از گذشت این زمان و شستن نمونه با آب مقطر، لایه‌ی اکسید شکل گرفته در این مرحله را می‌توان با غوطه‌وری نمونه در محلول اسید فسفریک در دمای محیط به مدت زمان ۶ دقیقه نازک کرد. آنودایز سوم پس از شستن نمونه در آب مقطر، در شرایطی مشابه آنودایزهای قبل طی مدت زمان ۸ دقیقه صورت می‌پذیرد، با این تفاوت که برای کنترل کردن بهتر لایه‌ی سدی پتانسیل را در طی این مدت زمان تا مقدار ۱۲ ولت کاهش می‌دهیم. پس از شستن نمونه در آب مقطر مجدداً از اسید فسفریک و در دمای محیط به مدت زمان ۶ دقیقه لایه‌ی اکسید ایجاد شده را تا حد امکان نازک می‌کنیم. سپس زیرلایه‌ی تهیه شده را به خوبی با آب مقطر شسته و آماده برای انباشت می‌کنیم.

۳-۹- الکتروانباشت نانوسیم‌های کبالت بر روی قالب متخلخل آلومینا

انباشت نانوسیم‌های کبالت در محلول شامل ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر سه بار یونیزه شده و حاوی ۴ گرم سولفات کبالت هفت آب (CoSO₄.7H₂O) و ۰/۴ گرم اسید بوریک (H₃BO₃) انجام می‌شود. این محلول به رنگ آلبالویی بود و pH آن برابر ۴/۲ اندازه‌گیری شد. در این کار از سلول دو الکترودی و شرایط گالوانواستاتیک جهت انباشت استفاده شد. از قالب اکسید آلومینیوم به عنوان الکتروود کار و از گرافیت به عنوان الکتروود شمارنده استفاده گردید. انباشت‌ها در دمای محیط تحت جریان ثابت ۱ میلی‌آمپر و به مدت ۹۰۰۰ ثانیه انجام گرفت.

۳-۱۰- حذف قالب آلومینا

پس از الکتروانباشت نانوسیم‌های کبالت، برای آزادسازی نانوسیم‌ها از قالب، نیاز به حذف کامل آلومینا است. برای این کار به منظور کاهش هرچه بیشتر مقدار آلومینا در فرایند جداسازی نانوسیم‌ها ابتدا ناحیه‌ی دایره‌ای ایجاد شده در فرایند نازک کاری جدا گردید. سپس ۱۰ میلی‌لیتر محلول شامل آب مقطر سه بار یونیزه شده و ۰/۶ گرم سود برای حل کردن قالب تهیه گردید. نانوسیم‌های انباشت

شده پس از حذف کامل قالب در این محلول آزاد می‌شوند. برای جداسازی کامل نانوسیم‌ها، محلول به دست آمده را به مدت ده دقیقه در حمام التراسونیک قرار دادیم.

۳-۱۱- جداسازی نانوسیم‌ها

پس از جداسازی نانوسیم‌ها از قالب و آزاد شدن آن‌ها در محلول حاوی سود، برای مشخصه‌یابی این نانوسیم‌ها احتیاج به جدا سازی آنها از محلول حاوی سود و خشک سازی آن‌ها می‌باشد. برای خشک سازی این نانوسیم‌ها از روش انباشت چرخشی^۱ استفاده شد. در این مرحله از زیر لایه‌ی شیشه‌ای برای انباشت به روش چرخشی انجام گردید. با اضافه کردن ۲۰ میلی‌لیتر از محلول اتیلن‌گلیکول محلول حاوی نانوسیم‌ها را تبدیل به ژل کردیم. اضافه کردن این ماده تاثیری بر نانوسیم‌ها نداشته و در فرایند خشک سازی تماماً تبدیل به بخار می‌شود. فرایند لایه‌نشانی با این روش با سرعت چرخش ۲۰۰۰ دور بر دقیقه و هر بار برای مدت ۳۰ ثانیه انجام گرفت، این فرایند ۱۱ بار صورت گرفت. پس از هر بار لایه‌نشانی نمونه‌ها توسط یک لامپ IR برای مدت زمان ۷ دقیقه خشک سازی شدند.

^۱ Spin coating

نتایج و بحث در رشد نانوسیم های کبالت

۴-۱- مقدمه

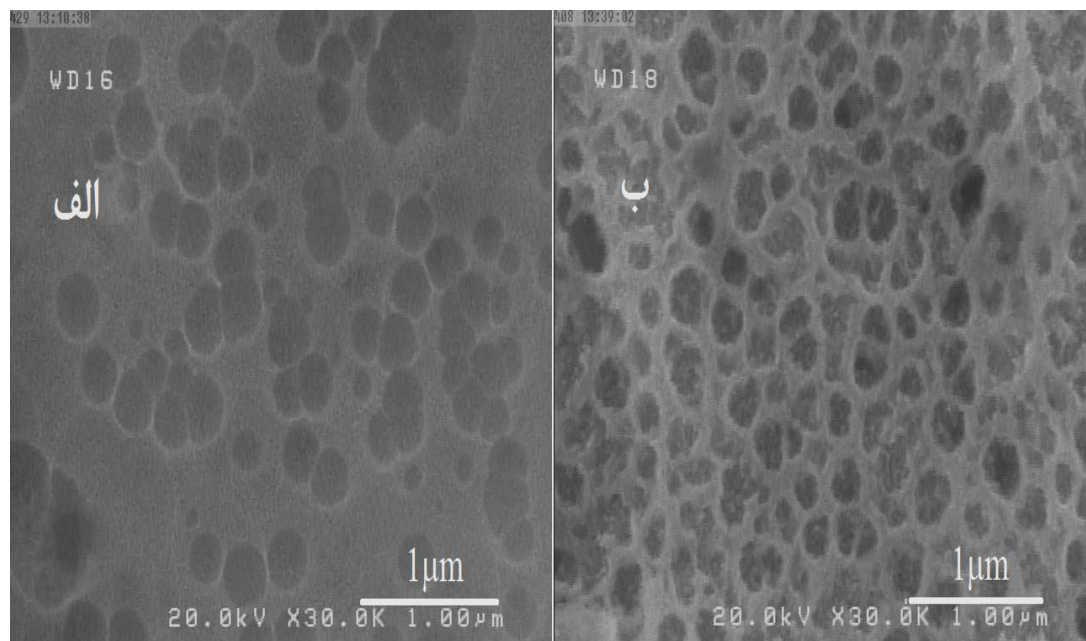
ساخت و تعیین مورفولوژی قالب‌های متخلخل آلومینا جهت انباشت نانوسیم‌ها و مشخصات ساختاری، مورفولوژی و مشخصه‌یابی مغناطیسی نانوسیم‌ها از اهمیت زیادی برخوردار است. از این رو به بررسی این خواص فیزیکی برای قالب‌ها و نانوسیم‌های تهیه شده به روش الکتروانباشت پرداخته‌ایم. عوامل مورد بررسی در ساخت قالب‌های متخلخل در این تحقیق شامل مطالعه‌ی تاثیر دما، زمان و ولتاژ آنودایز بر روی اندازه‌ی نانو حفره‌ها و چگالی نانوحفره‌ها در سطح، در فرایند آنودایز ورقه‌ی آلومینا می‌باشد. پس از یافتن شرایط بهینه برای ساخت قالب به انباشت نانوسیم‌های کبالت می‌پردازیم.

۴-۲- مطالعه تاثیر عوامل آنودایز بر روی مورفولوژی قالب

برای ساخت قالب متخلخل از روش آنودایز چند مرحله‌ای ورقه‌ی آلومینیوم به ضخامت ۰/۳ میلی‌متر در محلول اسیدی استفاده شد. قبل از انجام آنودایز ورقه‌ی آلومینیوم در محلول سود با محیط بازی با $pH=13/86$ در دمای محیط پرداخت گردید. سپس فرایند شیمیایی انجام گرفته شده در سطح با محلول اسیدی اسید نیتریک با $pH=0/28$ در دمای محیط خنثی گردید. استفاده از این روش‌های شیمیایی از آن جهت است که نه تنها سطح از آلودگی‌های احتمالی پاک می‌شود بلکه آزمایش‌های مختلف نشان می‌دهند ورقه‌ی آلومینیومی که این واکنش‌های شیمیایی در سطح آن انجام نشده باشد در مجاورت محلول اسیدی شروع به واکنش دادن و از بین رفتن می‌کنند. پس از ماسک‌زنی قالب از اسید سولفوریک رقیق شده با آب مقطر با $pH=0/48$ برای محلول آنودایزیشن در دمای $12^{\circ}C$ استفاده شد. سپس با اکسیدزدایی این ورقه در محلول اسید فسفریک با $pH=0/74$ لایه‌ی مانع سدی را محدود می‌کنیم. در تمام این نمونه‌ها زمان آنودایز اول و سوم با هم برابر بوده و منظور از زمان آنودایز، زمان آنودایز دوم است، چرا که شکل‌گیری حفره‌ها در این مرحله انجام می‌گیرد. اندازه نانوحفره‌ها و چگالی بالای قالب متخلخل مستقیماً بر اندازه و چگالی نانوسیم‌ها موثر است،

از این رو در صدد ساختن نانوحفره‌هایی با قطر کمتر و چگالی حفره‌های بیشتر هستیم. فاصله‌ی بین الکترودها در الکترولیت برای تمام نمونه‌ها برابر ۴ سانتی‌متر می‌باشد. برای مشخصه‌یابی سطح نمونه‌ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی استفاده گردید.

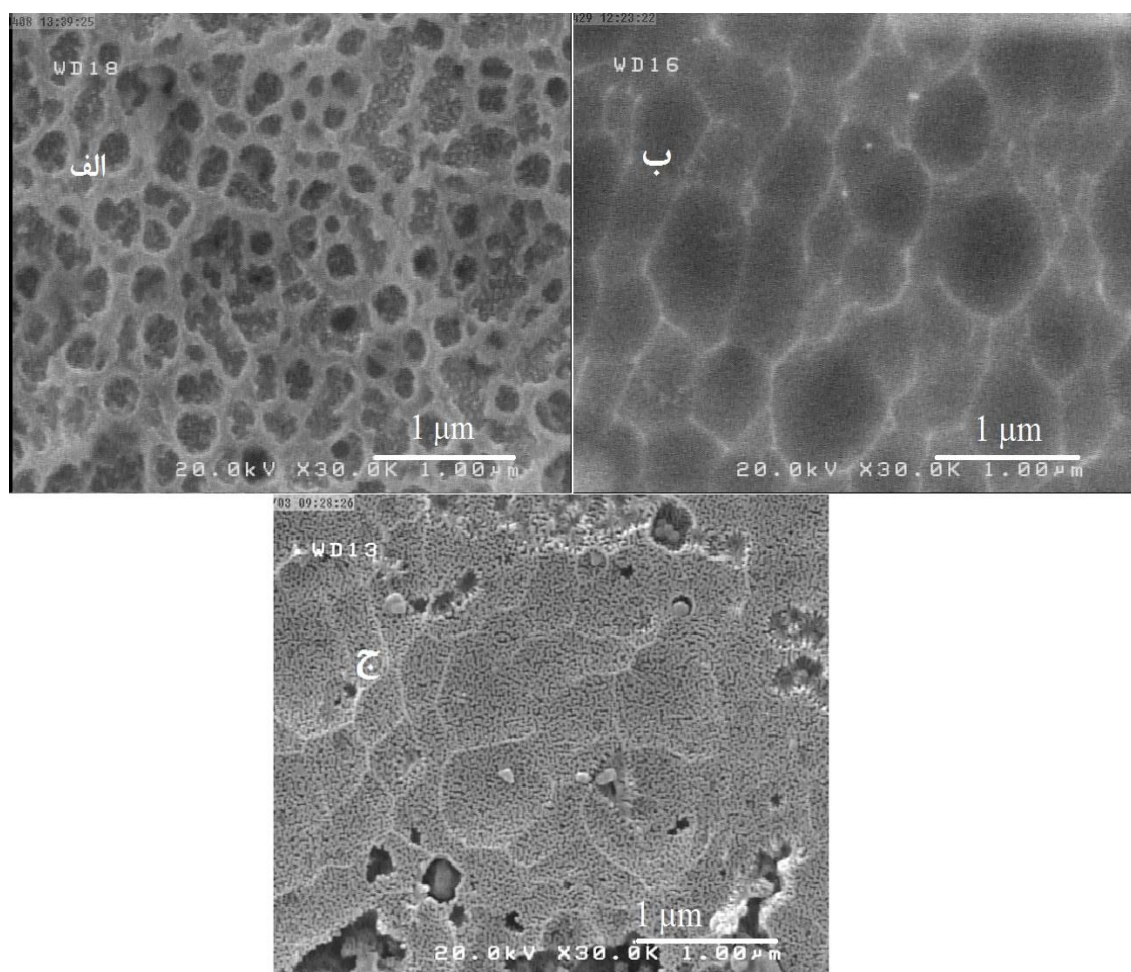
نمونه‌های بسیاری برای مطالعه تاثیر شرایط آنودایز بر روی نانو اندازه‌ی تخلخل قالب آلومینیوم تهیه شدند. برای مطالعه‌ی تاثیر دما و ولتاژ آنودایز در شکل‌گیری تخلخل، نمونه‌هایی با ولتاژ آنودایزیشن ۸ و ۱۰ ولت به ترتیب در دمای اتاق و دمای 18°C برای مدت زمان آنودایز برابر ۴/۵ ساعت ساخته شدند. شکل (۴-۱) تصاویر FESEM این قالب‌ها را در مقیاس ۱ میکرومتر نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱: الف) تصاویر FESEM ثبت شده از سطح قالب متخلخل تهیه شده با ولتاژ آنودایز (الف) ۸ ولت در دمای اتاق، ب) ۱۰ ولت و در دمای 18°C .

در ابتدا قالب آنودایز شده در ولتاژ ۸ ولت ساخته شد. همان‌طور که تصویر شکل (۴-۱ الف) نشان می‌دهد، در نمونه تهیه شده در ولتاژ ۸ ولت و دمای اتاق، توزیع اندازه قطر حفره‌ها یکنواخت نبوده و سطح نیز به طور یکنواخت دچار تخلخل نشده است. برای بهتر شدن سطح متخلخل، با افزایش ولتاژ به مقدار ۱۰ ولت و کاهش دمای آنودایز از دمای اتاق به دمای 18°C (شکل ۴-۱ ب) تعداد حفره‌ها در

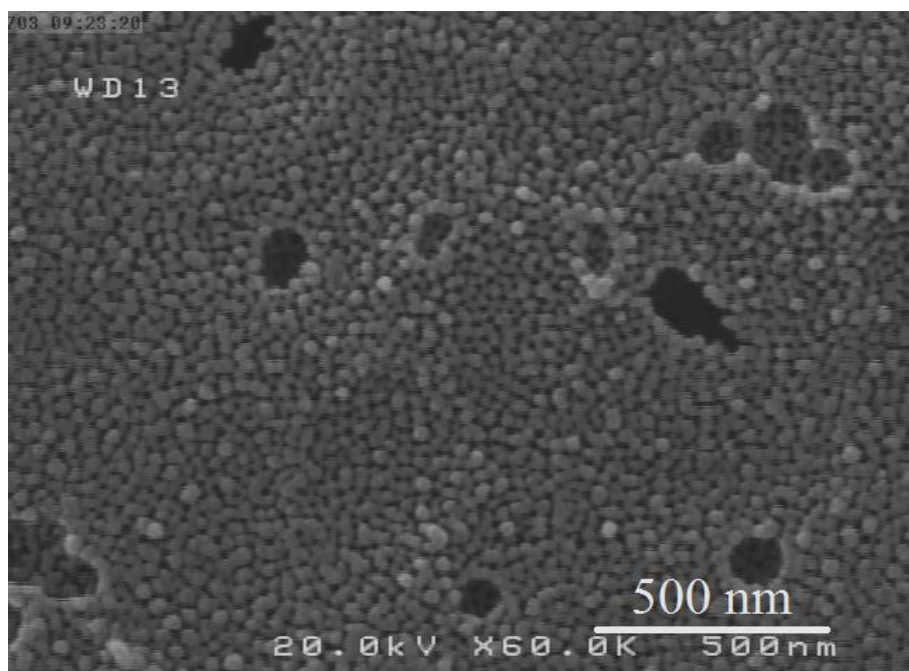
واحد سطح افزایش می‌یابند و اندازه‌ی قطر حفره‌ها نیز اندکی کاهش می‌یابد. در شکل (۴-۱) توزیع تقریباً یکنواخت قطر حفره‌ها در حدود ۲۵۰ نانومتر مشاهده می‌شود ولی در آن، شکل و آرایش حفره‌ها از نظم خاصی پیروی نمی‌کنند. برای بهبود شکل و نظم آرایش حفره‌ها، این بار با ثابت نگه‌داشتن ولتاژ آنودایز در مقدار ۱۰ ولت، دمای الکترولیت تا مقدار 12°C کاهش یافت. با این شرایط چندین قالب با زمان‌های مختلف آنودایز ۶، ۷/۵ و ۱۲/۵ ساعت ساخته شدند. شکل (۴-۲) به ترتیب تصاویر FESEM قالب‌های ساخته تحت این شرایط را در مقیاس یک میکرومتر نشان می‌دهد.



شکل ۴-۲: تصاویر FESEM از سطح قالب‌های متخلخل ساخته شده در دمای 12°C با مدت زمان آنودایز الف) ۶ ساعت، ب) ۷/۵ ساعت، ج) ۱۲/۵ ساعت.

برای نمونه‌ی متخلخل آماده شده در مدت زمان ۶ ساعت (شکل ۴-۲ الف) مشاهده می‌شود که

کاهش دما تاثیر افزایش زمان آنودایز را جبران می‌کند، به بیان دیگر شرایط حاکم بر آنودایز این قالب بسیار مشابه فرایند آنودایز قالب در زمان ۴/۵ ساعت در دمای 18°C (شکل ۴-۱ پ) می‌باشد. سپس با افزایش زمان آنودایز به مقدار ۷/۵ ساعت (شکل ۴-۲ ب) حفره‌هایی با آرایشی شبیه شش گوش به وجود آمده‌اند و به نظر می‌آید حفره‌هایی با قطر بزرگ‌تر از قالب‌های آماده شده با شرایط قبل ایجاد خواهند شد. از قالب‌های ساخته شده چنین برمی‌آید که در این شرایط، افزایش زمان در تشکیل نانوحفره‌ها موثرتر است. پس برای کاهش اندازه‌ی قطر حفره، (شکل ۴-۲ ج)، زمان آنودایز را تا ۱۲/۵h افزایش دادیم. مشاهده می‌شود افزایش زمان موجب افزایش قطر نانوحفره‌ها می‌شود. اما این افزایش زمان باعث از بین رفتن دیواره‌ی بین حفره‌ها و از بین رفتن ساختار متخلخلی نمونه می‌شود که چندان مناسب نیست. سپس زمان آنودایز را برای جلوگیری از تخریب ساختار تخلخلی در ولتاژ ۱۰V تا مدت زمان ۱۲h و در دمای الکترولیت 12°C کاهش دادیم.

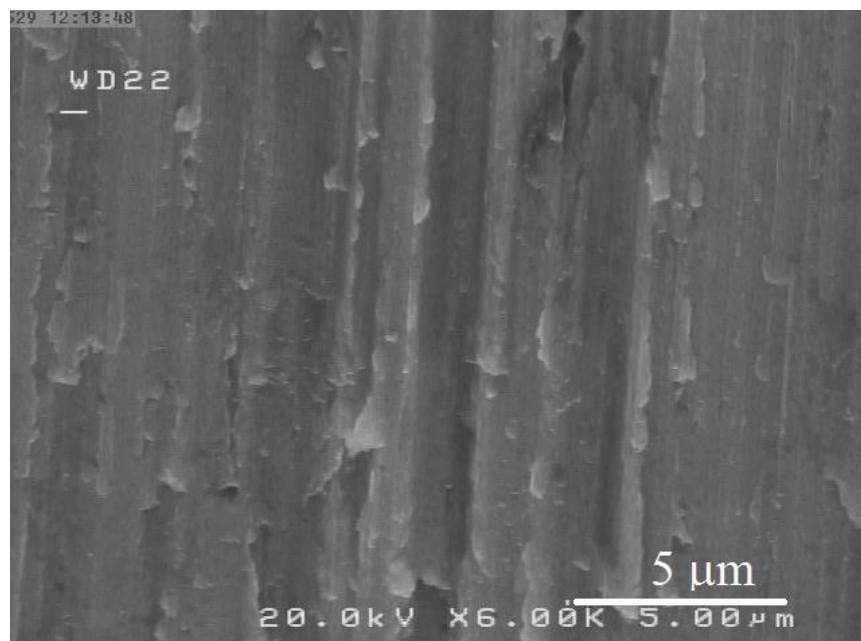


شکل ۴-۳: تصویر FESEM از سطح قالب آماده شده در زمان آنودایز ۱۲ ساعت و در دمای 12°C .

تصویر قالب متخلخل ایجاد شده در زمان آنودایز ۱۲ ساعت در شکل (۴-۳) در مقیاس ۵۰۰ نانومتر و در ولتاژ ۲۰ کیلو ولت نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود حفره‌هایی

در حدود ۳۰ تا ۴۰ نانومتر ایجاد شده‌اند. در قسمت‌هایی از سطح مشاهده می‌شود که نمونه در حال تخریب شدن است. از سوی دیگر افزایش زمان آنودایز به این مقدار زیاد باعث از بین رفتن عملیات ماسک گذاری روی قالب می‌شود و با نفوذ محلول به قسمت محدود شده‌ی قالب، در فرایند آنودایز اختلال ایجاد می‌شود. ساختن چنین قالب‌های متخلخلی با ولتاژ پایین، به علت صرف زمان بسیار زیاد برای تهیه نانوحفره‌ها و عدم کنترل متداوم ناحیه‌ی محدود شده با ماسک گذاری برای محدود کردن سطح، چندان مناسب به نظر نمی‌آید.

تصویر مقطع نمونه شکسته شده این قالب، که به کمک برش سریع قیچی صورت گرفته شده در شکل (۴-۴) نشان داده شده است.



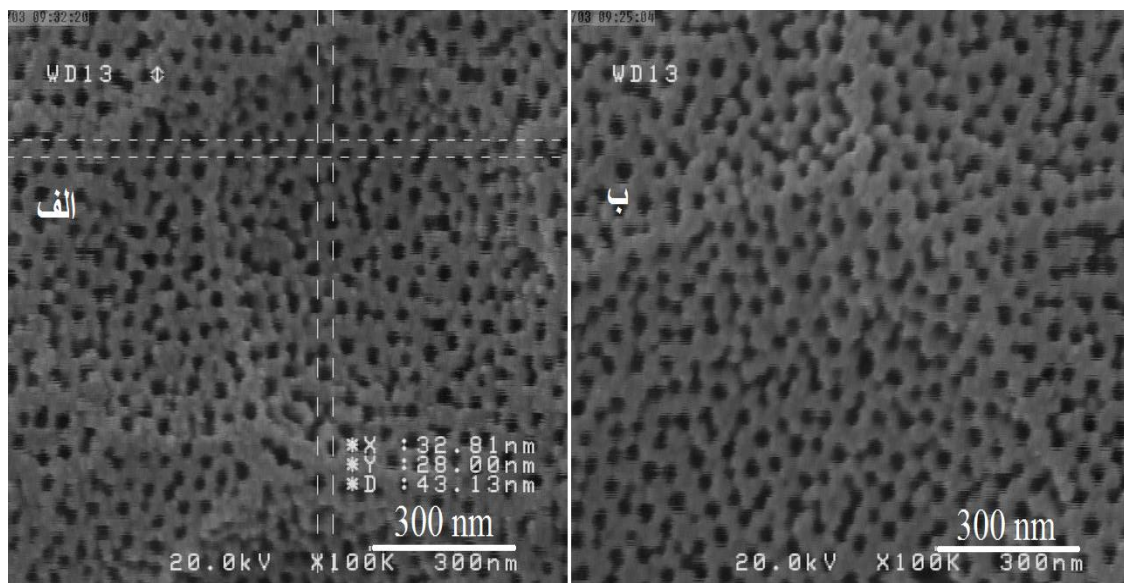
شکل ۴-۴: تصویر FESEM ثبت شده سطح مقطع قالب آماده شده در زمان آنودایز ۱۲ ساعت.

مشاهده می‌شود شکستن سطح مقطع قالب آلومینای متخلخل به کمک حرکت سریع قیچی تیز، باعث شده است که حفره‌های استوانه‌ای به خوبی قابل مشاهده شدن نباشند. مقطع استوانه‌های بزرگ‌تر در این تصویر می‌تواند ناشی از نقص‌هایی باشند که در شکل (۳-۴) مشاهده می‌شود. همچنین در اکثر مکان‌ها دیواره‌ی بین حفره‌ها از بین رفته و حفره‌های مجاور یکدیگر با هم تشکیل

استوانه‌های با قطر بزرگ‌تر را داده‌اند، که نشان می‌دهد شکستن مکانیکی به روش حرکت سریع قیچی جهت ثبت تصویر مقطع چندان مناسب نمی‌باشد.

برای دستیابی به شرایط آنودایزی با همین مراحل ساخت قالب و با سهولت بیشتر، قالب‌های دیگر را با ثابت نگه‌داشتن دمای آنودایز در مقدار 12°C به وسیله‌ی دستگاه اتوکلاو و با تغییر قابل توجه در شرایط عمومی آنودایز ساخته‌ایم. این بار ولتاژ آنودایز را تا ۲۵ ولت افزایش داده و در مقابل زمان آنودایز را به مقدار ۲ و ۳/۵ ساعت کاهش دادیم و قالب‌های متعددی را با این شرایط آماده کرده‌ایم. با این شرایط جدید حاکم بر فرایند آنودایز، سطح محدود شده‌ی قالب به کمک روش ماسک گذاری با چسب با این زمان آنودایز کم، در مقابل زمان آنودایز با شرایط ولتاژ ۱۰ ولت و زمان زیاد ۱۲ ساعت آنودایز در مقابل نفوذ اسید و اختلال در فرایند ساخت قالب محافظت شد. با نگاهی دقیق به نتایج به دست آمده از این شرط حاکم بر فرایند آنودایز و مقایسه‌ی آن با شرایط قبلی فرایندهای آنودایزیشن مشخص می‌شود که تغییر دو عامل زمان و ولتاژ در ساختن این قالب‌های متخلخل بسیار حائز اهمیت است، به بیان دیگر می‌توان گفت که زمان و ولتاژ آنودایز با هم رابطه‌ای معکوس دارند و تغییر همزمان آنها یک روش سودمند در ساخت قالب به‌شمار می‌آیند.

تصاویر FESEM ثبت شده از سطح قالب‌های آماده شده با شرایط ولتاژ آنودایز ۲۵ ولت و زمان -های ۲ و ۳/۵ ساعت در مقیاس ۳۰۰ نانومتری در شکل (۴-۵) نشان داده شده است. همانطور که تصاویر نشان می‌دهند، این شرایط ساخت قالب موجب شده است که توزیع نانوحفره‌ها خیلی یکنواخت‌تر شود و برخلاف شرایط قبلی ساخت که در آنها نواقصی در سطح مشاهده می‌شد، قالب‌ها بدون نقص‌های موجود در سطح ساخته شده‌اند. نبودن نقص در سطح قالب باعث می‌شود چگالی حفره‌ها در سطح بیشتر شود و همچنین پس از فرایند رشد، نانوسیم‌ها با شکل یکنواخت‌تر و چگالی بالاتر ایجاد شوند.



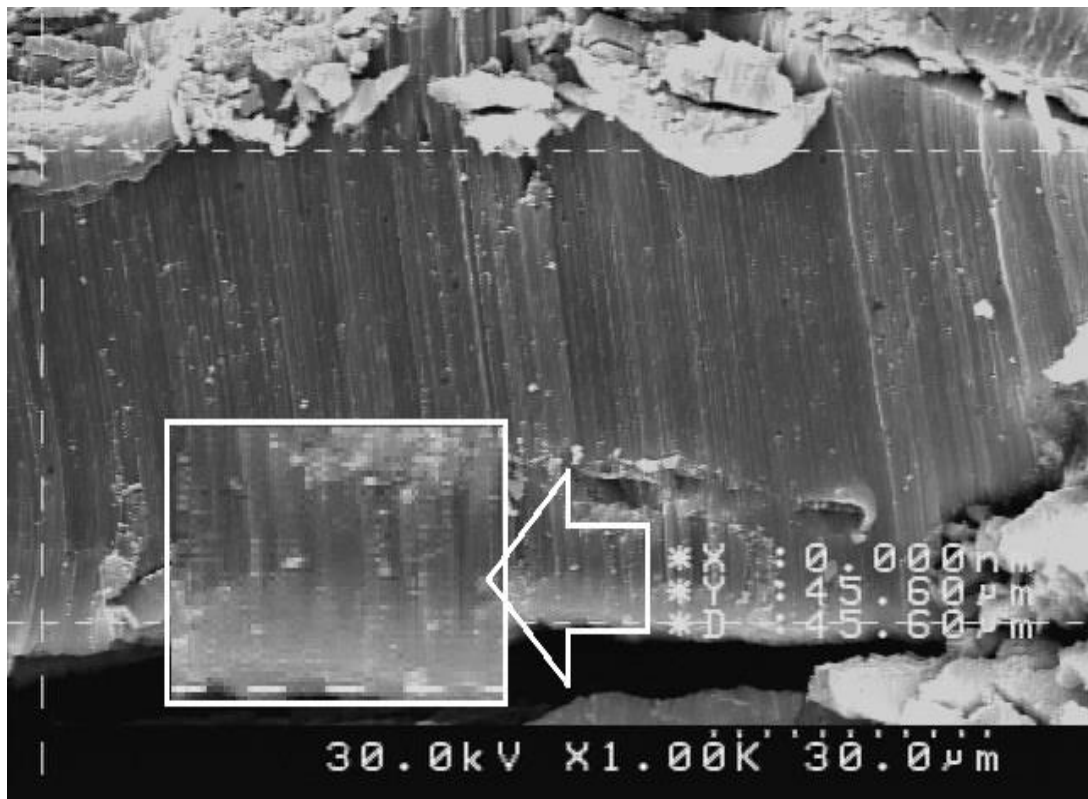
شکل ۴-۵: تصاویر FESEM از سطح قالب‌های آماده شده در زمان‌ها آنودایز الف) ۲ ساعت، ب) ۳/۵ ساعت.

همانطور که مقیاس شکل (۴-۵) نشان می‌دهد نانوحفره‌ها دارای اندازه‌ی قطر حدود ۴۳ نانومتر می‌باشند. دیواره‌ی بین حفره‌ها که همان فاصله‌ی بین حفره‌ها را تشکیل می‌دهد نیز برابر ۲۰ نانومتر است. در این قالب‌ها چگالی سطحی بسیار بالای حفره‌ها مشاهده می‌شود. در این تصاویر مشاهده می‌شود که حفره‌ها در حوزه‌هایی مجزا تشکیل می‌شوند که دلیل آن می‌تواند از جابه‌جایی قالب از محلول آنودایز اسید سولفوریک با دمای 12°C به محلول اکسید زدایی اسید فسفریک که در دمای محیط قرار دارد ناشی شود.

چگالی حفره‌ها در واحد سطح با استفاده از مقیاس تصویر قالب ساخته شده در زمان ۳/۵ ساعت محاسبه شد، به این صورت که با استفاده از مقیاس، مربعی را در سطح در نظر می‌گیریم و با شمردن تعداد حفره‌هایی که در این مربع قرار می‌گیرند و با نسبت دادن آن به یک مترمربع، چگالی حفره‌ها محاسبه شد که مقدار آن در حدود $10^{14} \times 2/78$ حفره بر مترمربع می‌باشد.

برای مشخص شدن طول حفره‌ها، قالب‌ها به صورت عرضی شکسته شدند. به دلیل انعطاف پذیر بودن قالب امکان شکستن و مطالعه‌ی نمونه به آسانی وجود ندارد. شکستن این نمونه‌ها این‌بار به کمک تیغ جراحی صورت گرفته است، به این صورت که در ابتدا به کمک این تیغ بسیار تیز، در

قسمت پشت نمونه خطوط بسیار عمیق ایجاد شد. سپس با خم کردن دو لبه، قالب از قسمت خط کشیده شده در پشت قالب شکسته شد. شکسته شدن قالب به این روش با وجود آنکه قسمت بیرونی قالب را دچار تنش می‌کند، اما طول حفره‌ها را به خوبی نشان می‌دهد. شکل (۴-۶) تصویر FESEM سطح مقطع قالب آماده شده در ولتاژ آنودایز ۲۵ ولت و زمان ۲ ساعت را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۶: تصویر FESEM از سطح مقطع قالب آماده شده در زمان آنودایز ۲ ساعت و ولتاژ ۲۵ ولت. تصویر

داخلی، بخشی از سطح مقطع را با بزرگنمایی بیشتر نشان می‌دهد.

همان‌طور که در تصویر شکل (۴-۶) مشخص است، نانوحفره‌هایی به طول بیش از ۴۵ میکرومتر موازی هم ساخته شده‌اند. تصویر داخلی شکل (۴-۶)، قسمت انتهایی حفره که به فلز آلومینیوم متصل می‌شود را با بزرگنمایی ۵ برابر نشان می‌دهد. لایه‌ی سدی، میان لایه‌ی اکسید متخلخل و فلز آلومینیوم قرار دارد.

۳-۴- مطالعه‌ی خواص الکتریکی قالب‌ها در فرایند آنودایزیشن

در فرایند آنودایزیشن و الکتروانباشت اساس انتقال جریان بر پایه‌ی انتقال یون‌ها است. از این سو به مطالعه‌ی خواص الکتریکی در فرایند آنودایزیشن و الکتروانباشت می‌پردازیم. جریان‌های عبوری از قالب‌های آماده شده در ولتاژ ۲۵ ولت در حین فرایند آنودایزیشن برای نمونه‌ی آماده شده در ۳/۵ ساعت در جدول (۴-۱) آورده شده است.

جدول ۴-۱: مقادیر تغییرات جریان در فرایند آنودایزیشن با پتانسیل ثابت ۲۵ ولت.

زمان (min)	فلز آلومینیوم	۰	۶	۳۶	۶۶	۹۶	۱۲۶	۱۵۶	۱۸۶	۲۱۶
جریان (mA)	۵۳/۲	۷/۴۵	۵/۵۹	۳/۸۱	۳/۶۲	۳/۰۷	۲/۱۶	۱/۵۲	۰/۹	۰/۵

برای مشاهده‌ی تاثیر پولیش و آنودایز بر روی ورق آلومینا، جریان عبوری از قالب برای مدت زمان‌های ۳۰ دقیقه اندازه‌گیری شد. در ابتدا جریان عبوری از فلز آلومینیوم در محلول اسید سولفوریک اندازه‌گیری گردید. پس از آن و با پولیش فلز آلومینیوم جریان را در ابتدای آنودایز اول ثبت کرده‌ایم، همان‌طور که مشخص است با پولیش کاری شیمیایی بر روی فلز آلومینیوم جریان عبوری از نمونه به اندازه‌ی قابل توجه‌ای کاهش پیدا کرده است. همان‌طور که قبلاً بیان شد آنودایز اول برای مدت زمان ۶ دقیقه صورت گرفته است، لذا پس از اتمام آنودایز اول جریان را اندازه‌گیری کردیم. پس از آن جریان عبوری را برای مدت هر ۳۰ دقیقه اندازه‌گیری پس از آنودایز اول انجام داده‌ایم که با شروع زمان از زمان آنودایز اول معادل ۳۶ دقیقه است. همان‌طور که از نتایج این اندازه‌گیری مشخص است افزایش زمان آنودایز موجب کاهش شدید جریان عبوری از سطح قالب می‌شود.

از روی داده‌های به‌دست آمده از جریان‌های عبوری از قالب، مقاومت ایجاد شده در اثر افزایش لایه‌های اکسیدی در سطح قالب مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده از این محاسبات در

جدول (۲-۴) آورده شده است.

جدول ۲-۴: مقادیر تغییرات مقاومت در فرایند آنودایزیشن با پتانسیل ثابت ۲۵ ولت.

زمان (min)	فلز آلومینیوم	۰	۶	۳۶	۶۶	۹۶	۱۲۶	۱۵۶	۱۸۶	۲۱۶
مقاومت (kΩ)	۰/۴۶	۳/۳۵	۶/۴۷	۶/۵۶	۶/۹۰	۸/۱۴	۱۱/۵۷	۱۶/۴۴	۲۷/۷۷	۵۰/۰

مقاومت فلز آلومینیوم در فرایند آنودایزیشن، قبل از آنکه مورد پولیش قرار گیرد با توجه به آنکه فلز آلومینیوم جریان بالایی را از خود عبور می‌دهد، در کمترین مقدار خود در اثر این فرایند قرار دارد. با پولیش دادن ورق آلومینیوم به کمک محلول‌های سود و اسید نیتریک مشاهده می‌گردد که مقاومت ورقه افزایش می‌یابد. در انتهای آنودایز اول و با شروع افزایش ضخامت لایه‌ی اکسیدی و همپنین با افزایش ضخامت لایه‌ی سدی دیده می‌شود که مقاومت نیز شروع به افزایش می‌کند و به مقدار ۶/۴۷ کیلو اهم می‌رسد. در طول فرایند آنودایز مشاهده می‌شود که با گذشت زمان مقاومت نیز افزایش می‌یابد. با افزایش زمان آنودایز به مدت ۲۱۶ دقیقه مشاهده می‌شود که مقاومت به مقدار بسیار زیاد ۵۰ کیلو اهم افزایش یافته است. به دلیل افزایش بسیار زیاد مقاومت در سطح که ناشی از رشد لایه‌ی اکسیدی و لایه‌ی سدی در سطح قالب است مشخص می‌شود که چرا در شکل (۴-۵) افزایش مدت زمان آنودایز در ساخت قالب به سطح قالب آسیب‌چندانی نمی‌رساند و سطح قالب آنودایز شده در مدت زمان آنودایز ۳/۵ ساعت چندان تفاوتی با قالب آماده شده در ۲ ساعت ندارد. بنابراین ساخت قالب‌هایی با مدت زمان آنودایز ۳/۵ ساعت با توجه به مقاومت بسیار زیاد قالب و کاهش شدید جریان چندان برای انباشت الکتروشیمیایی نانوسیم‌ها مناسب نیست.

۴-۴- فرایند نازک کاری لایه‌ی سدی

فرایند نازک کاری لایه‌ی سدی که لایه‌ای مانع برای انباشت الکتروشیمیایی می‌باشد توسط دو

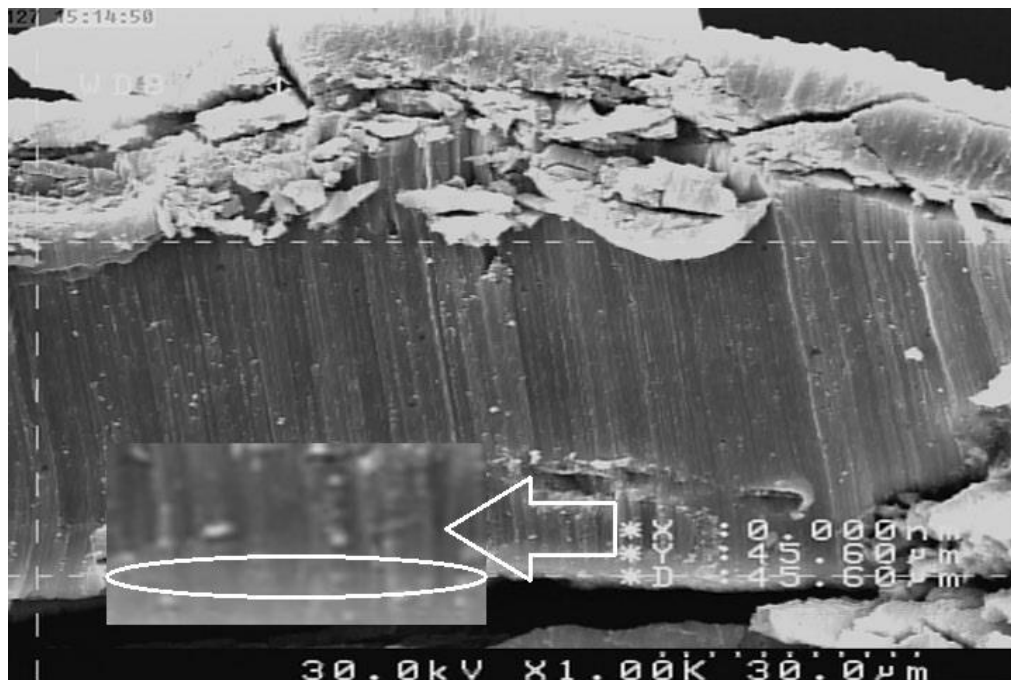
کار مهم انجام می‌شود. اول اکسید زدایی به کمک اسید فسفریک در فرایند آنودایزیشن و ساخت قالب، که در چند مرحله انجام گرفته است و دوم کاهش ولتاژ آنودایزیشن در مرحله‌ی آخر آنودایزیشن که در محلول اسید سولفوریک قرار دارد. برای بررسی تاثیر اکسید زدایی از سطح قالب آنودایز شده در مدت زمان ۲ ساعت، پس از هر بار آنودایز و کاهش لایه‌ی مانع در اسید فسفریک مقدار جریان عبوری اندازه‌گیری شد. در جدول (۳-۴) مقادیر جریان و مقاومت نمونه‌ی اکسید زدایی شده آورده شده است. زمان‌های گزارش شده از زمان شروع آنودایز و مجموع زمان تمام آنودایز از ابتدا بر حسب دقیقه است. زمان صفر اشاره به مقاومت قالب در شروع فرایند آنودایزیشن دارد. از اکسید زدایی قالب پس از آنودایز اول مشخص می‌شود که جریان عبوری از قالب در مقایسه با قبل از اکسید زدایی افزایش یافته است که حاکی از کاهش مقاومت و کاهش لایه‌ی مانع دارد.

جدول ۳-۴: مقادیر جریان و مقاومت به دست آمده پس از اکسیدزدایی در محلول اسید فسفریک.

زمان (min)	۰	۶	۱۲۶	۱۳۴
جریان (mA)	۷/۴۵	۶/۴۲	۲/۵۳	۲/۷۴
مقاومت ($k\Omega$)	۳/۳۵	۳/۸۹	۹/۸۸	۹/۱۲

پس از آنودایز قالب در ۱۲۶ دقیقه از شروع اولین آنودایز و اکسید زدایی آن مشاهده می‌شود که جریان از ۲/۱۶ میلی‌آمپر، (جدول ۴-۱)، به ۲/۵۳ میلی‌آمپر افزایش پیدا کرده است و مقاومت نیز به مقدار ۹/۸۸ کیلو اهم رسیده است که حاکی از کاهش ضخامت لایه‌ی سدی است. در آنودایز سوم با کاهش ولتاژ اعمالی از ۲۵ ولت به ۱۲ ولت پس از گذشت زمان ۱۳۴ دقیقه از شروع این آنودایز و اکسید زدایی به کمک اسید فسفریک مقدار جریان عبوری از قالب اندازه‌گیری شده است. مشاهده می‌شود که مقدار جریان عبوری افزایش و مقاومت آن کاهش یافته است.

در تصویر شکل (۷-۴)، که تصویر سطح مقطع شکسته شده قالب است، سعی شده است که محل حضور لایه‌ی اکسید سدی در تصویر بزرگ شده‌ی داخلی نمایش داده شود. این ناحیه با شکل بیضی در این تصویر نشان داده شده است.



شکل ۷-۴: تصویر FESEM از ناحیه‌ی حضور لایه‌ی سدی در انتهای قالب.

به کمک رابطه (۲-۵)، ضخامت لایه‌ی سدی در حدود $14/4$ نانومتر محاسبه شد، این در حالی است که اگر از فرایند نازک کاری استفاده نمی‌شد با ولتاژ آنودایز 25 ولت ضخامت این لایه 30 نانومتر به دست می‌آمد. پایین بودن ضخامت لایه‌ی سدی از این جهت مهم است که در فرایند الکتروانباشت، به الکترون‌ها این امکان را می‌دهد که راحت‌تر از این لایه تونل زده و یون‌های موجود در انتهای حفره‌ها را باردار کنند.

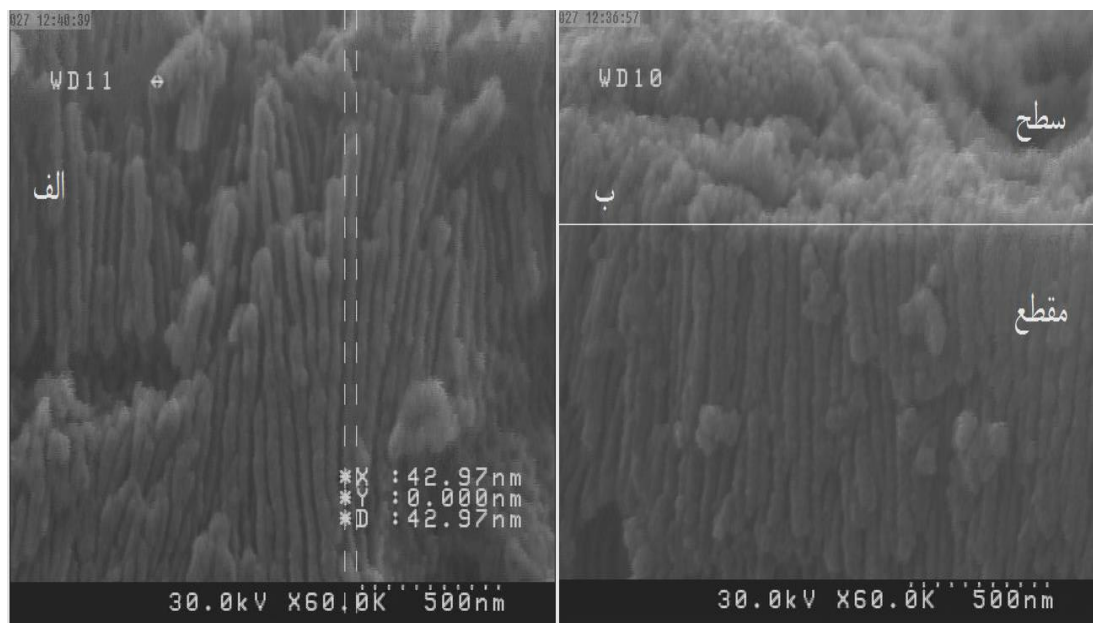
در ادامه، برای پر کردن قالب‌ها و رشد نانوسیم‌های کبالت به روش الکتروانباشت از قالب‌های متخلخل ساخته شده در شرایط ولتاژ آنودایز 25 ولت و در مدت زمان 2 ساعت استفاده شده است.

۴-۵- انباشت نانوسیم‌های کبات بر روی قالب متخلخل

پس از دستیابی به شرایط مناسب ساخت قالب و نازک کاری آن برای تشکیل نانوسیم‌ها نوبت به پر کردن قالب متخلخل با استفاده از روش الکتروانباشت به کمک محلول مناسب است. انباشت نانوسیم‌های کبات در محلول شامل ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر سه بار یونیزه شده و حاوی ۴ گرم سولفات کبات هفت آبه ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) و ۰/۴ گرم اسید بوریک (H_3BO_3) در دمای محیط برای مدت زمان انباشت ۹۰۰۰ ثانیه انجام گرفت. طول و قطر نانوسیم‌های انباشت شده به روش الکتروانباشت به‌طور مستقیم با طول و قطر نانوحفره‌های قالب‌های آنودایز شده ارتباط دارد. در شکل (۴-۸) تصاویر FESEM مقطع عرضی از قالب‌های الکتروانباشت شده با کبات را که در زاویه‌های ۹۰ و ۴۵ درجه نسبت به سطح قالب قرار دارند نشان می‌دهند. انباشت قالب‌ها به روش انباشت گالوانواستاتیک و تحت جریان ثابت ۱ میلی‌آمپر بر سانتی متر و در دمای محیط انجام گرفته است. تصاویر مقیاس ۵۰۰ نانومتری قالب انباشت شده را در ولتاژ ۳۰ کیلو ولت نشان می‌دهد.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود نانوسیم‌های کبات مطابق با الگوی قالب متخلخل، با قطری در حدود ۴۳ نانومتر ساخته شده‌اند. در تصویر (الف) از شکل (۴-۸)، تنش‌های ناشی از شکستن ورقه‌ی آلومینا جهت ثبت تصویر مقطع عرضی موجب شکسته شدن برخی از نانوسیم‌ها در برخی از مناطق شده است، با این وجود تصویر نشان می‌دهد که نانوسیم‌ها پیوسته و موازی هم رشد پیدا کرده‌اند و از قالب بیرون آمده‌اند.

برای مشاهده‌ی هم‌زمان سطح و مقطع قالب الکتروانباشت شده، نمونه در دستگاه FESEM با زاویه‌ی ۴۵ درجه نسبت به سطح قرار داده شد. در تصویر (ب) از شکل (۴-۸) سطح به همراه مقطع هم‌زمان نشان داده شده است.

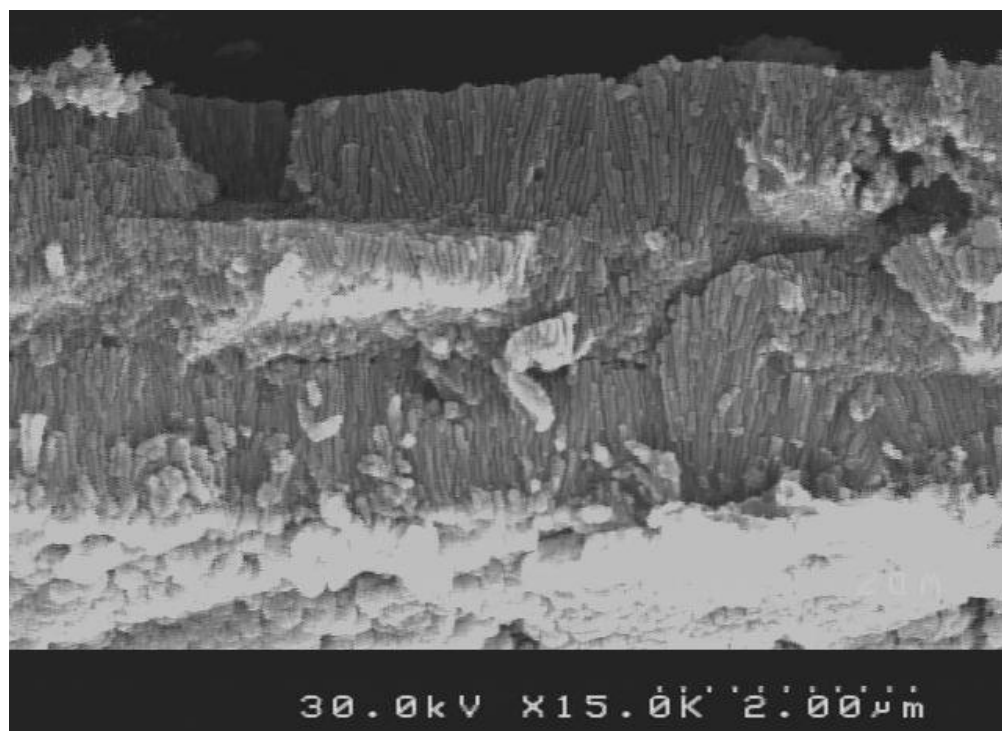


شکل ۴-۸: تصاویر FESEM نانوسیم‌های کبالت رشد یافته بر روی قالب متخلخل (الف) از مقطع قالب انباشت شده با زاویه‌ی ۹۰ درجه نسبت به عمود بر سطح قالب، (ب) از سطح قالب انباشت شده با زاویه ۴۵ درجه نسبت به سطح قالب.

در قسمت سطح مشاهده می‌شود که نانوسیم‌ها در کنار یکدیگر رشد کرده‌اند و در قسمت مقطع با وجود تنش‌های حاصل از شکستن ورقه آلومینا، نانوسیم‌هایی موازی یکدیگر و یک اندازه دیده می‌شوند. در شکل (۴-۹) تصویر نانوسیم‌های کبالت را در مقیاس دو میکرومتر و در ولتاژ ۳۰ کیلوولت نشان می‌دهد. تنش‌های وارد بر نانو سیم‌ها در این شکل به‌خوبی مشهود است.

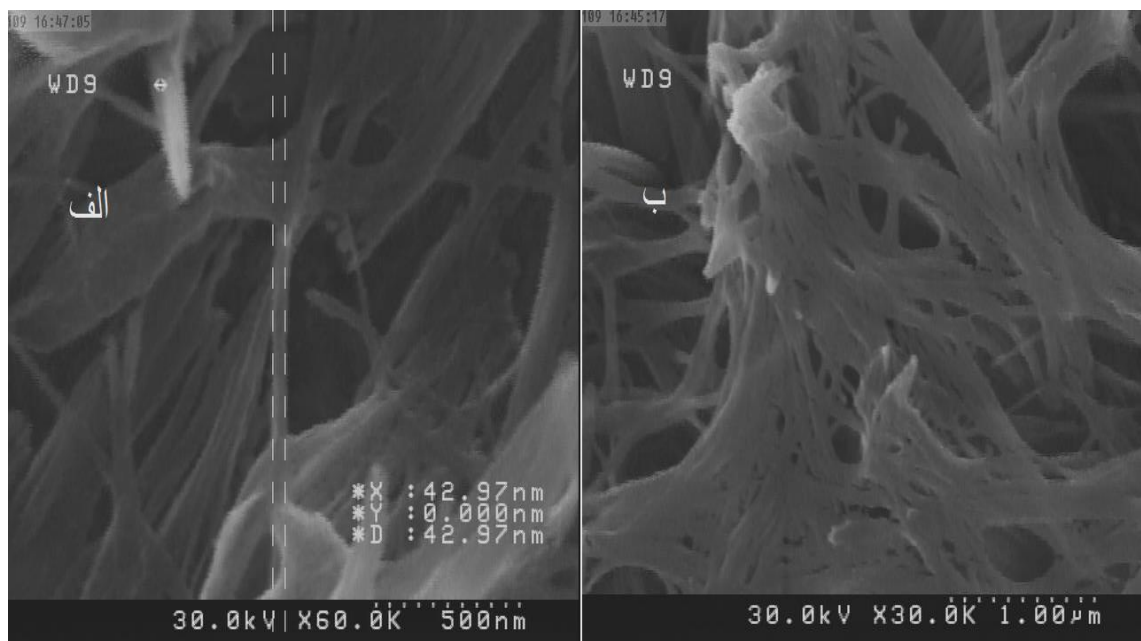
پس از اطمینان از تشکیل نانوسیم‌ها، برای جداسازی نانوسیم‌ها نیاز به حذف قالب به روش شیمیایی می‌باشیم. برای جداسازی نانوسیم‌ها از قالب، از محلول ۱۰ میلی‌لیتری از آب مقطر سه بار یونیزه شده شامل ۰/۶ گرم از سود استفاده شد. فرایند حل قالب در دمای محیط و تا حل کامل قالب انجام شد. پس از حل کامل قالب برای مشخصه‌یابی نانوسیم‌ها، احتیاج به انباشت محلول بر روی زیر لایه‌ای مناسب هستیم. از زیرلایه‌ی شیشه‌ای به عنوان بستری مناسب استفاده شد. پس از شست‌وشوی زیرلایه و چربی‌زدایی آن، با تبدیل محلول حاوی نانوسیم‌ها به ژل که با اضافه کردن اتیلن گلیکول انجام شد، این محلول ژل شده را به روش انباشت چرخشی، بر روی زیرلایه‌ی شیشه‌ای مورد

انباشت قرار دادیم. انباشت در چند مرحله و با خشک سازی به کمک لامپ IR انجام گرفت. زیرلایه‌ی شیشه‌ای انباشت شده به روش انباشت چرخشی توسط میکروسکوپ FESEM مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۴-۹: تصویر FESEM نانوسیم‌های کبالت با مقیاس ۲ میکرومتر.

تصاویر FESEM نانوسیم‌های آزاد شده در فرایند حذف قالب، پس از لایه نشانی بر روی زیرلایه-ی شیشه‌ای در مقیاس‌های ۵۰۰ نانومتر و یک میکرومتر و تحت ولتاژ ۳۰ کیلو ولت در شکل (۴-۱۰) آورده شده است. همان طور که در این تصاویر مشخص است نانوسیم‌های آزاد شده مطابق با شکل قالب رشد کرده و قطری در حدود ۴۳ نانومتر دارند. در تصویر (ب) از شکل (۴-۱۰) ملاحظه می‌شود که نانوسیم‌ها بعد از حل قالب و انباشت بر روی شیشه روی هم افتادگی دارند و ظاهراً به هم چسبیده به نظر می‌آیند.



شکل ۴-۱۰: تصاویر FESEM ثبت شده از نانو سیم‌های آزاد شده از قالب در مقیاس الف) ۵۰۰ نانومتر و ب) ۱ میکرومتر.

۴-۶- آنالیز عنصری قالب‌های انباشت شده

برای اطمینان بیشتر از حضور نانوسیم‌ها در روی قالب متخلخل و همچنین زیرلایه‌ی شیشه‌ای، نمونه‌های ساخته شده توسط دستگاه XRF مورد مشخصه‌یابی قرار گرفتند. مقادیر آنالیز عنصری مربوط به عناصر موجود در قالب انباشت شده در جدول (۴-۴) و همچنین زیرلایه‌ی شیشه‌ای، که پس از حذف قالب به روش انباشت چرخشی روی این زیرلایه انباشت شده بود در جدول (۴-۵) آورده شده است.

جدول ۴-۴: مقادیر آنالیز عنصری قالب الکتروانباشت شده.

عناصر موجود	Al	P	Fe	Co	Si	Mg
فراوانی	٪۶۱/۵۹	٪۰/۱۱	٪۳۶/۹۳	٪۰/۷۲	٪۰/۵۲	٪۰/۱۰

در جدول (۴-۴) به علت کوچک بودن قالب انباشت شده امکان نگهداری قالب در دستگاه XRF و آنالیز آن امکان ندارد. برای مطالعه نمونه و ثابت نگه داشتن آن در داخل قالب دستگاه XRF، از یک تلق شیشه‌ای استفاده شد، که بر مقدار Si موجود در جدول (۴-۴) دلالت دارد. فراوانی بالای عنصر آهن نیز به قالب نگه‌دارنده دستگاه XRF باز می‌گردد که به نوعی خطای دستگاه در این آنالیز تلقی می‌شود. فراوانی بسیار زیاد عنصر آلومینیوم مربوط به قالب متخلخل است. مقدار فراوانی عنصر کبالت نیز در مقایسه با فراوانی سایر عناصر موجود بسیار کم است.

در جدول (۴-۵) مقدار سدیم موجود به حلال قالب که در فرایند جداسازی نانوسیم‌ها از آن استفاده شد، بر روی زیرلایه باقی‌مانده است. مقدار بالای عنصر سیلیس به زیرلایه‌ی شیشه‌ای باز می‌گردد.

جدول ۴-۵: مقادیر آنالیز عنصری نمونه‌ی لایه‌نشانی شده بر روی زیر لایه‌ی شیشه‌ای.

عناصر موجود	Au	Co	Fe	Ti	Ca	Si	Al	Na
فراوانی	٪۰/۲۹	٪۰/۰۱	٪۰/۸۵	٪۰/۰۶	٪۲۰/۶۵	٪۵۸/۳۳	٪۲/۸۰	٪۱۶/۹۸

مقدار عنصر طلای اندازه‌گیری شده از پوشش دادن نمونه برای مطالعه‌ی سطح به کمک FESEM بر روی نمونه وارد شده است. مقدار عنصر آلومینیوم نیز از قالب حذف شده و سپس لایه نشانی شده بر روی این زیر لایه است. سایر عناصر مربوط به عناصر تشکیل دهنده‌ی زیرلایه‌ی شیشه‌ای می‌باشد. مقدار بسیار پایین عنصر کبالت از این بابت است که نانوسیم‌هایی که از حذف قالب در محلول قرار دارند به صورت کاتوره‌ای در محلول پخش شده‌اند و لایه‌نشانی آنها کاملاً تصادفی بوده است. حضور ماده‌ی کبالت دلالت بر تشکیل و وجود نانوسیم‌ها در فرایند الکتروانباشت دارد. با توجه به مقدار بسیار پایین عنصر کبالت، به نظر می‌آید که جداسازی نانوسیم‌ها برای مشخصه‌یابی و مطالعه‌ی نمونه چندان مناسب به نظر نمی‌آید. در ادامه از قالب انباشت شده برای مطالعه‌ی نانوسیم‌ها

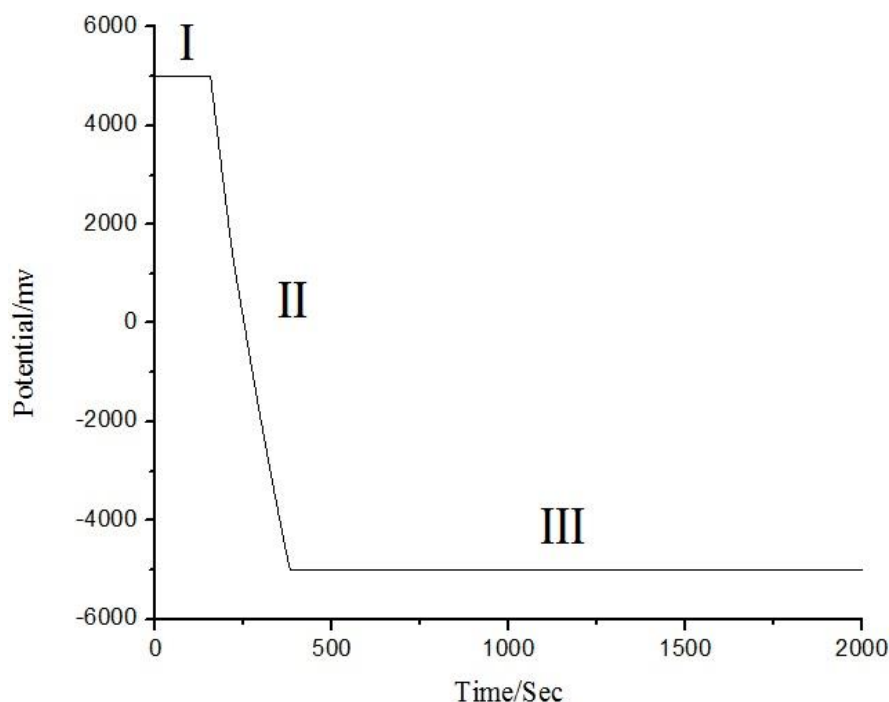
استفاده شده است.

۴-۷- منحنی انباشت نانوسیم‌های کبالت

در روش انباشت الکتروشیمیایی به روش گالوانواستاتیک، جریان ثابتی را به الکتروود کار (زیرلایه) اعمال کرده و تغییرات پتانسیل را در طول زمان اندازه می‌گیرند. آنچه که در انباشت یک تک فلز به روش الکتروانباشت از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است، جریان کاتدی یا جریانی که محصول کاهش یون‌های فلزی به اتم‌های فلزی است. در این روش از دو الکتروود، یکی الکتروود کار که در اینجا قالب متخلخل است و دیگری الکتروود شمارنده که گرافیت است استفاده می‌شود. دلیل انتخاب گرافیت به عنوان الکتروود شمارنده این است که با الکتروولیت واکنش نمی‌دهد و از طرف دیگر رسانای خوب جریان الکتریکی می‌باشد. تصویر منحنی انباشت گالوانواستاتیک در جریان ثابت یک میلی‌آمپر نانوسیم‌های کبالت، برای مدت زمان ۲۰۰۰ ثانیه در شکل (۴-۱۱) آورده شده است.

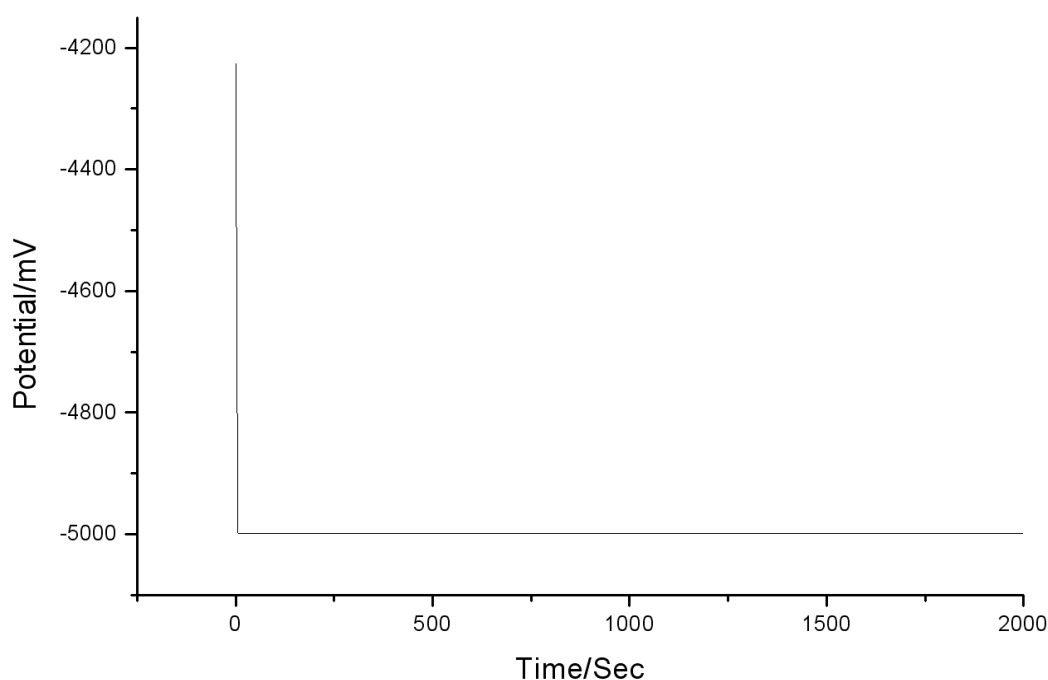
همانطور که در این تصویر مشخص است، در مرحله‌ی اولیه (I)، بعلت محدودیت انتقال جرم پتانسیل مثبت و زیادی در الکتروولیت القا می‌شود، زیرا فاصله‌ی ته حفره‌ها تا سطح آنها در بیشترین حالت بوده و طی این مسیر توسط یون‌ها به سختی صورت می‌گیرد، اما در مراحل بعدی سیم‌ها رشد کرده و ضمن کوتاه‌تر شدن مسیر، اعمال ولتاژ راحت‌تر صورت می‌گیرد.

در مرحله‌ی دوم (II)، فلز در حفره‌ها در حال رشد می‌باشد و به یک رژیم نسبتاً پایدار خواهد رسید، در این مرحله با کاهش پتانسیل القایی در الکتروولیت مواجه می‌شویم. در مرحله‌ی آخر (III)، به علت رشد همزمان بعضی نانوسیم‌ها که از سطح بیرون می‌آیند و افزایش مساحت موثر الکتروود، پتانسیل کاهش می‌یابد. پس از بهم رسیدن سیم‌ها، جریان عبوری از هر سیم که تا قبل از آن در مسیری یک بعدی در حال حرکت بوده، روی هم افتاده و افزایش می‌یابد. در این مرحله در الکتروولیت باید پتانسیل منفی‌تری برای پایا بودن جریان در الکتروولیت برقرار شود.



شکل ۴-۱۱: منحنی انباشت گالوانواستاتیک نانوسیم‌های کبالت در جریان ثابت یک میلی‌آمپر.

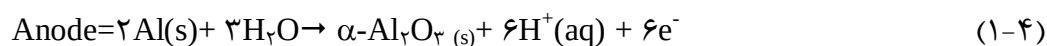
برای بررسی خواص فیزیکی نانوسیم‌ها، نمونه‌های لایه‌ی نازک کبالت برای مقایسه و مشاهده تأثیرات نانوسیم‌ها نیز ساخته شد. شکل (۴-۱۲) تصویر منحنی گالوانواستاتیک انباشت الکتروشیمیایی لایه‌ی نازک کبالت برای مدت زمان ۲۰۰۰ ثانیه آورده شده است. در این منحنی با شروع فرایند انباشت برای پایا ماندن جریان در مقدار ثابت یک میلی‌آمپر بر سانتی متر مربع پتانسیل شروع به کاهش می‌کند و در مدت زمان کوتاه ۵ ثانیه به کمترین مقدار خود می‌رسد. دلیل این امر آن است که به دلیل پایین بودن مقاومت سطح ورقه‌ی آلومینا، امکان انتقال الکترون‌ها از زیر لایه به یون‌های موجود در محلول که در تماس با زیرلایه هستند با سهولت بیشتری انجام می‌گیرد. از سوی دیگر ورقه‌ی آلومینا سطحی هموار و بدون تخلخل دارد و به این دلیل بر خلاف فرایند رشد نانوسیم‌ها یون‌ها مسیر کمتری را برای انباشت شدن طی می‌کنند و می‌توانند به صورت لایه‌ای نازک روی سطح رشد پیدا کنند. در همان ثانیه‌های نخستین با رشد نانو ذرات بر روی سطح رسانندگی افزایش پیدا کرده و با افزایش زمان، پتانسیل همچنان در یک مقدار ثابت باقی می‌ماند.



شکل ۴-۱۲: منحنی انباشت گالوانواستاتیک لایه‌ی نازک کبالت .

۴-۸- بررسی واکنش‌های شیمیایی در قالب متخلخل

چون اکسید آلومینیوم در الکترولیت مورد استفاده اندکی قابل حل شدن است، واکنش شیمیایی که در ورقه‌ی پولیش شده آلومینیوم رخ می‌دهد منجر به تولید اکسید آلومینیوم در سطح ورقه می‌شود که از روابط (۴-۱) و (۴-۲) تبعیت می‌کند:



همان‌طور که مشخص است، در آند محصول واکنش در سطح آلومینیوم با آب، آلومینا و H^+ است و در کاتد با ترکیب این H^+ با الکترون گاز هیدروژن تولید می‌شود. فرایند شیمیایی برای حذف لایه‌ی اکسید ایجاد شده در سطح ورقه، همان‌طور که در فصل (۳-۸) اشاره شد پس از آنودایز اول ورقه برای حذف لایه‌ی اکسید از اسید فسفریک استفاده شد، مطابق رابطه‌ی (۴-۳) انجام می‌گیرد:



با ترکیب آلومینای ایجاد شده در مرحله‌ی قبل واکنش با H^+ اکسید آلومینیوم به Al^{3+} و آب تجزیه می‌شود.

فرایند شیمیایی برای حذف قالب آلومینای متخلخل برای جداسازی نانوسیم‌ها از قالب، مطابق رابطه (4-4) پیروی می‌کند.

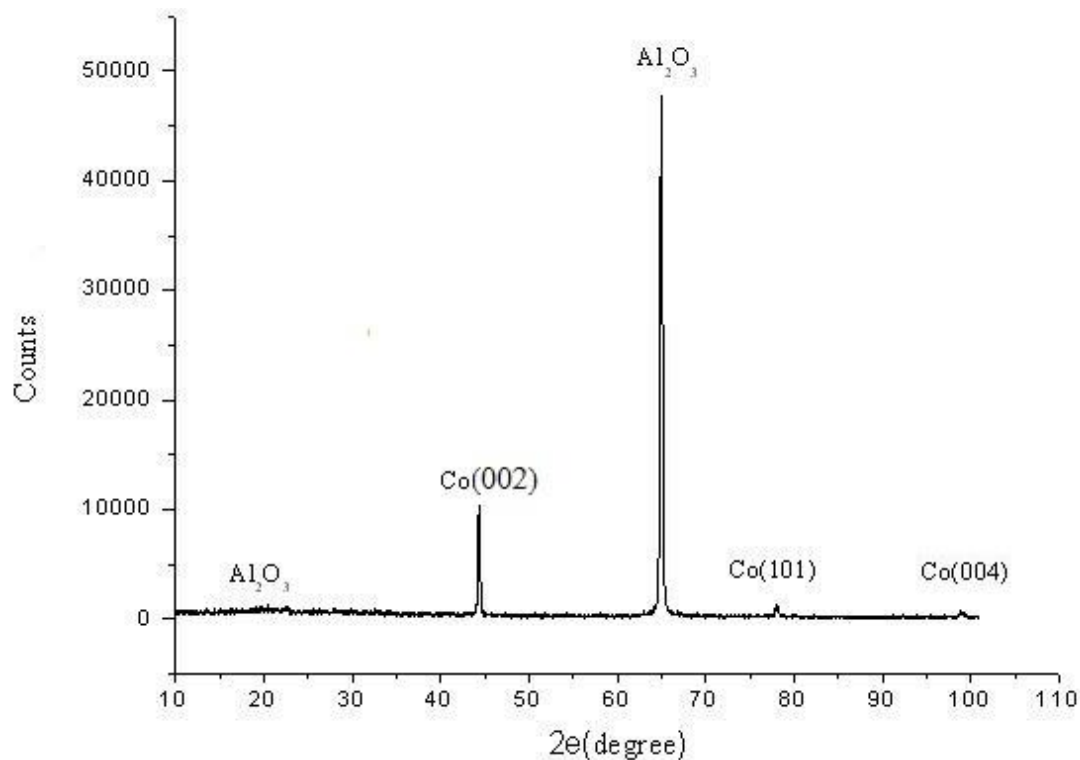


قالب آلومینا پس از حل شدن در محلول حاوی سود به $\text{Al}(\text{OH})_4^{3-}$ تبدیل می‌شود.

4-9- مطالعه‌ی ساختاری نانوسیم‌های انباشت شده و لایه نازک کبالت

برای مطالعه‌ی ساختاری نانوسیم‌ها، لایه‌ی نازک کبالت بر روی اکسید آلومینیوم، رشد داده شد. لایه نازک کبالت پس از چربی زدایی سطح زیرلایه‌ی رسانای آلومینیوم در محلول سود و سپس اسید نیتریک در دمای محیط، با ماسک گذاری و محدود کردن سطح زیر لایه آماده‌ی انباشت شد. انباشت لایه نازک کبالت در محلول شامل ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر سه بار یونیزه شده و حاوی ۴ گرم سولفات کبالت هفت آبه ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) و ۰/۴ گرم اسید بوریک (H_3BO_3) برای مدت زمان ۹۰۰۰ ثانیه در دمای محیط صورت گرفت. انباشت لایه نازک در شرایط انباشت گالوانواستاتیک و در جریان ثابت یک میلی‌آمپر بر سانتی‌مترمربع صورت گرفت. ضخامت لایه‌ی نازک انباشت شده به کمک رابطه‌ی فارادی ۳/۲ میکرومتر محاسبه گردید. برای آنالیز الگوی پراش نمونه‌ها نیز از نرم‌افزار X-pert استفاده شد.

الگوی پراش پرتوی ایکس نانوسیم‌های انباشت شده بر روی قالب‌های متخلخل آلومینا در شکل (4-۱۳) آورده شده است. الگوی پراش، شامل قله‌های قالب اکسید آلومینا با شدت کم در زاویه‌ی $2\theta = 22/60^\circ$ و با شدت بسیار زیاد در زاویه‌ی $2\theta = 64/95^\circ$ درجه همراه است.



شکل ۴-۱۳: تصویر الگوی XRD از سطح قالب الکتروانباشت شده با نانوسیم‌های کبالت.

در زاویه‌های $2\theta = 44.7^\circ$ ، $2\theta = 78.1^\circ$ و $2\theta = 98.9^\circ$ درجه، قله‌های مربوط به کبالت ناشی از پراش از صفحات به ترتیب (۰۰۲)، (۱۰۱) و (۰۰۴) با ساختار هگزاگونال دیده می‌شوند. با توجه به تصویر شکل (۴-۱۳)، شدت قله در راستای (۰۰۲) بیش از سایر قله‌ها است و به‌عنوان راستای ترجیحی رشد نانوسیم‌ها به حساب می‌آید. محاسبه‌ی میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها از پهن شدگی خط (۰۰۲) نمونه و به کمک رابطه‌ی شرر (۴-۵) محاسبه شد.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad ۴-۵$$

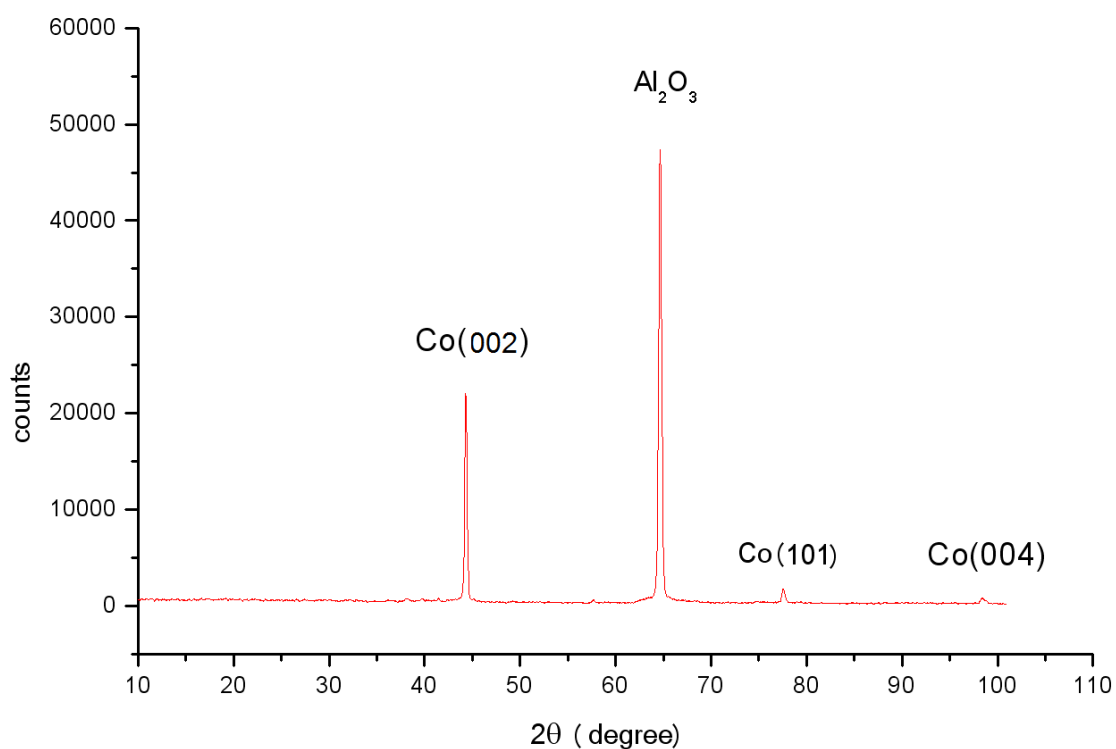
مقدار اندازه بلورک‌ها ۲۹/۱ نانومتر محاسبه شده است.

به کمک رابطه‌ی براگ، رابطه‌ی (۳-۳)، فاصله‌ی بین صفحات بلوری (۰۰۲) محاسبه شد که به همراه دیگر نتایج استخراج شده از آنالیز داده‌های الگوی پراش در جدول (۴-۶) آورده شده است.

جدول ۴-۶: مقادیر کمیات استخراج شده از الگوی پراش پرتوی ایکس نانوسیم‌های کبالت و لایه نازک کبالت.

اندازه‌ی بلورک D(nm)	فاصله‌ی بین صفحات d (A°)	ثابت شبکه c(A°)	ثابت شبکه a=b(A°)	نمونه
۳۳/۵	۲/۰۳۰	۴/۰۶۰۵	۲/۵۰۳	لایه نازک کبالت
۲۹/۱	۲/۰۴۲	۴/۰۶۰۰	۲/۵۰۵	نانوسیم‌های کبالت

تصویر الگوی پراش پرتوی ایکس لایه نازک کبالت در شکل (۴-۱۴) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که الگوی پراش این لایه نیز مطابق الگوی نانوسیم‌های کبالت می‌باشد. نتایج آنالیز الگوی پراش نشان می‌دهد که ساختار شبکه‌ای هگزاگونال، با اندازه بلورک ۳۳/۵ نانومتر و ثابت‌های شبکه‌ای ذکر شده در جدول (۴-۶) می‌باشد.



شکل ۴-۱۴: تصویر الگوی XRD از سطح لایه نازک الکتروانداخت شده.

با مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس‌های به دست آمده با الگوی پراش کافارنا در فصل ۲ می‌توان

بیان داشت که ساختار شبکه‌ای به دست آمده در آن fcc و با راستای ترجیحی (۱۰۱) بوده در حالی که ساختار شبکه به دست آمده در کار ما hcp بوده است.

۴-۱۰- بررسی خواص مغناطیسی

برای بررسی خواص مغناطیسی نانوسیم‌ها و مقایسه آنها با لایه‌ی نازک کبالت، لایه‌ی نازک کبالت نیز به روش انباشت گالوانواستاتیک بر روی ورقه‌ی آلومینیوم انباشت شد. شرایط انباشت مشابه با رشد نانوسیم‌ها در جریان ثابت یک میلی‌آمپر و با زمان انباشت مشابه انتخاب شد. منحنی‌های پسماند لایه‌ی نازک کبالت انباشت شده که دارای ضخامتی در حدود $3/2$ میکرومتر می‌باشد در دو حالت میدان مغناطیسی عمود بر سطح لایه^۱ (IP) و موازی سطح لایه^۲ (OP) با دستگاه VSM در دمای اتاق اندازه‌گیری شدند.

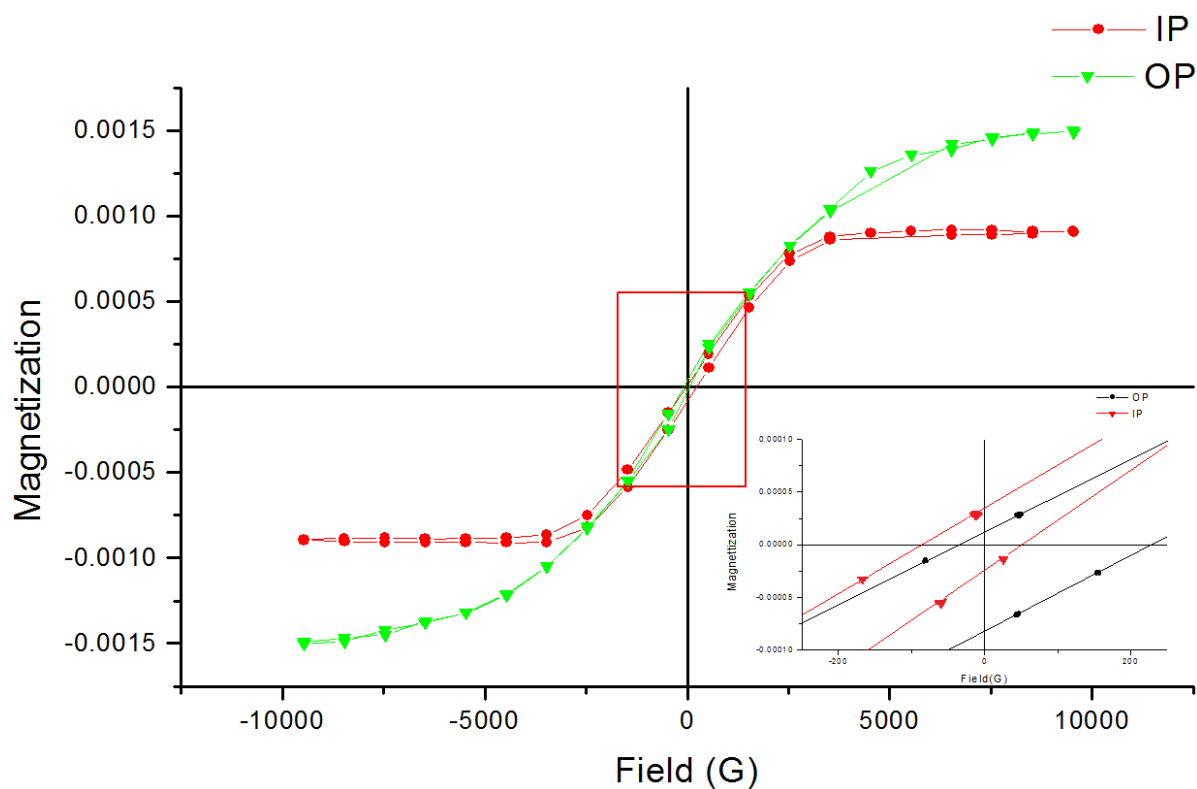
تصویر منحنی‌های پسماند لایه‌ی نازک کبالت برای دو حالت میدان مغناطیسی اعمالی عمود بر صفحه‌ی نمونه (OP) و موازی با صفحه‌ی نمونه (IP)، در شکل (۴-۱۵) آورده شده است. تصویر داخلی منحنی پسماند را در میدان‌های کم نشان می‌دهد. بیشینه میدان اعمالی برای تمام نمونه‌ها برابر ۱۰ کیلوگوس است.

همان‌طور که در شکل دیده می‌شود اشباع در حالت میدان عمود بر سطح نمونه در میدان‌های پایین‌تری از حالت میدان موازی سطح نمونه اتفاق می‌افتد و در حالت میدان موازی سطح نمونه، مغناطش اشباع بزرگ‌تر می‌باشد.

همان‌طور که نمودار نشان می‌دهد، احتمالاً راستای آسان مغناطیسی نمونه در راستای عمود بر سطح قرار دارد چون در میدان‌های کمتری به حالت اشباع رسیده است.

¹ In Plane

² Out of Plane



شکل ۴-۱۵: منحنی‌های پسماند لایه‌ی نازک کبالت برای دو جهت میدان اعمالی موازی سطح نمونه (OP) و عمود بر سطح (IP).

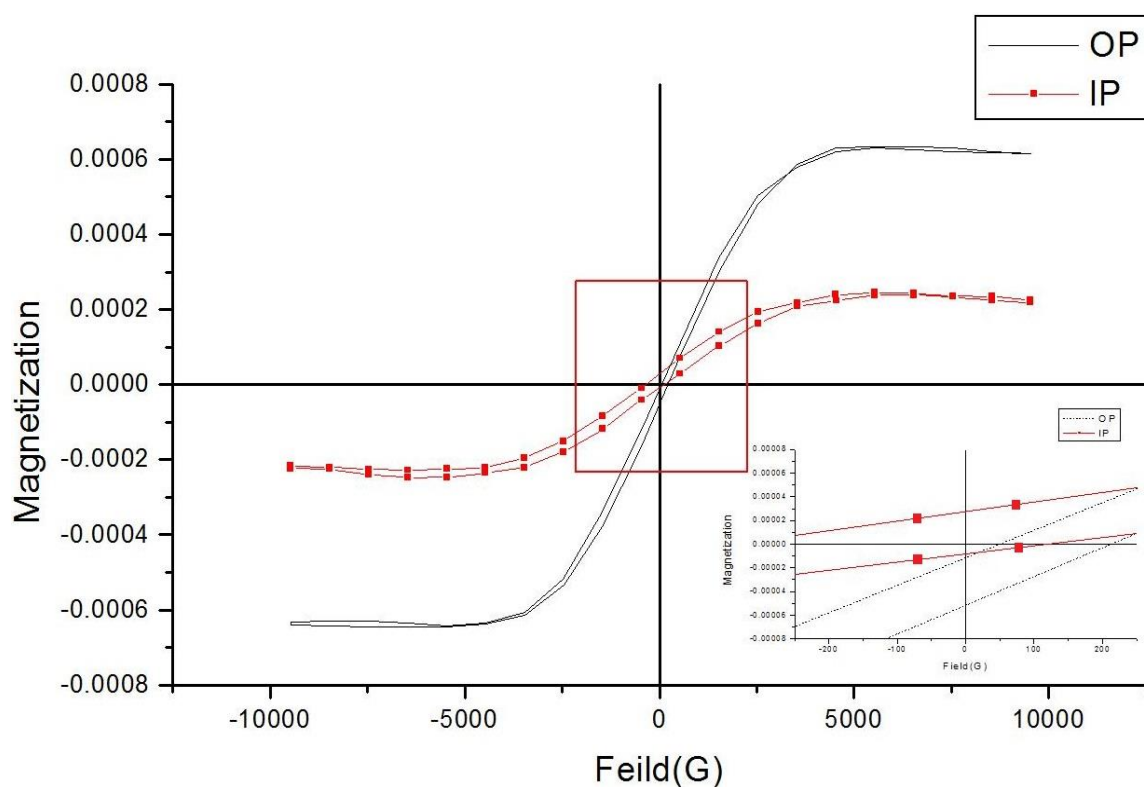
نتایج حاصل از تحلیل داده‌های شکل (۴-۱۵) در جدول (۴-۷) ذکر شده‌اند.

جدول ۴-۷: نتایج حاصل از اندازه‌گیری منحنی‌های پسماند لایه نازک کبالت.

جهت میدان مغناطیسی اعمالی	مغناطش اشباع $M_s(\text{emu})$	مغناطش باقی‌مانده $M_r(\text{emu})$	میدان وادارندگی $H_c \text{ (G)}$	نسبت چهارگوشی $M_R = M_r / M_s$
عمود بر سطح	$923/23E-6$	$39/423E-6$	۵۳/۲۲۱	۰/۰۴
موازی بر سطح	$1503/30E-6$	$29/605E-6$	۶۸/۴۹۷	۰/۰۱

نسبت چهارگوشی (M_R) که در جدول (۴-۷) بیان شده است به صورت نسبت مغناطیس باقی-مانده به مغناطیس اشباع تعریف می‌شود که هر چه مقدار آن بزرگ‌تر شود شکل منحنی مربعی‌تر خواهد شد.

در شکل (۴-۱۶) منحنی‌های پسماند نانوسیم‌های کبالت موجود در قالب‌های AAo، با اندازه‌ی قطر ۴۳ نانومتر انباشت شده در جریان یک میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع در دمای اتاق، برای جهت میدان مغناطیسی خارجی موازی با راستای نانوسیم‌ها (عمود بر صفحه‌ی قالب IP) و جهت میدان مغناطیسی خارجی عمودی بر راستای نانوسیم‌ها (موازی با صفحه‌ی قالب OP) توسط دستگاه VSM نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۶: منحنی‌های پسماند نانوسیم‌های کبالت در دو جهت موازی با راستای نانوسیم‌ها و عمود بر آنها.

تصویر داخلی قسمت بزرگ شده‌ی منحنی در میدان‌های کم است. نتایج تحلیل داده‌های نمودار (۴-۱۶) در جدول (۴-۸) آورده شده است.

جدول ۴-۸: مقادیر کمیات مغناطیسی منحنی‌های پسماند نانوسیم‌های کبالت.

جهت میدان مغناطیسی اعمالی	مغناطش اشباع $M_s(\text{emu})$	مغناطش باقی مانده $M_r(\text{emu})$	میدان وادارندگی $H_c \text{ (G)}$	نسبت چهارگوشی $MR = M_r / M_s$
موازی با نانوسیم‌ها	$274/0.3E-6$	$29/484 E-6$	$219/62$	$0/10$
عمود بر نانوسیم‌ها	$670/44E-6$	$33/80.3E-6$	$83/198$	$0/05$

ناهمسانگردی‌های مغناطیسی یکی از فاکتورهای مهمی هستند که بر روی شکل منحنی (M-H) اثر می‌گذارند به این معنی که خواص مغناطیسی به راستا بستگی دارد. از ناهمسانگردی‌های مغناطیسی می‌توان به ناهمسانگردی بلوری، شکل، استرس و برهم‌کنشی نام برد. منحنی‌های پسماند آرایه‌های نانوسیم‌ها که در شکل (۴-۱۶) نشان داده شده‌اند ناشی از رقابت ناهمسانگردی‌های شکل و ناهمسانگردی‌های بلوری و برهم‌کنش‌های مگنتواستاتیک بین نانوسیم‌ها هستند [۴۳]. عقیده بر این است که ناهمسانگردی‌های مغناطیسی غالب وابسته به شکل نانوسیم‌ها است [۴۴].

نسبت پایین چهارگوشی برای هر دو جهت موازی و عمودی به ترتیب برابر $0/10$ و $0/05$ می‌باشد که ناشی از برهم‌کنش‌های بلوری بالای بین نانوسیم‌های مجاور است [۴۵].

مقدار بسیار پایین وادارندگی به قطر کم نانوسیم‌ها باز می‌گردد. با افزایش قطر نانوسیم‌ها مقدار وادارندگی افزایش خواهد یافت. این وابستگی وادارندگی به ضخامت‌های نانوسیم‌های کبالت را می‌توان به افزایش میدان برهم‌کنشی مگنتواستاتیک با کاهش فاصله‌ی بین نانوسیم‌ها که در اینجا ۲۰ نانومتر است، توسط القای متقابل بین نانوسیم‌های همسایه نسبت داد که نتیجه‌ی آن ایفای نقش مغناطیسی بر نانوسیم‌ها است [۴۶].

از الگوی پراش پرتو ایکس، شکل (۴-۱۳)، مشخص می‌شود که راستای ترجیحی در جهت (۰۰۲)

قرار دارد، و این به آن معنی است که انرژی ناهمسانگردی قوی بر نانوسیم‌ها در این جهت اعمال می‌شود. محور آسان نتیجه‌ی رقابت ناهمسانگردی شکل در امتداد طول نانوسیم‌ها و ناهمسانگردی بلوری، عمود بر طول نانوسیم‌ها است. به عبارت دیگر با توجه به قطر کم نانوسیم‌ها (قطری برابر ۴۳ نانومتر)، محور آسان مغناطش در راستای عمود بر طول نانوسیم‌ها (موازی با صفحه‌ی قالب) قرار دارد. از صحبت‌های بالا می‌توان گفت که با تغییرات تاثیرات پارامترهای انباشت می‌توان کمیات مغناطیسی را کنترل نمود [۴۶].

نتیجه گیری

در این پایان نامه، ابتدا به ساخت قالب‌های متخلخل آلومینا به روش آنودایز چند مرحله‌ای در محلول اسیدی پرداخته شده است. برای مطالعه‌ی مورفولوژی سطح قالب‌های آنودایز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده شد. جهت دستیابی به شرایط ساخت قالبی مناسب جهت انباشت، شرایط آنودایز متفاوتی را مورد مطالعه و بررسی قرار دادیم. دما، زمان و ولتاژ آنودایزیشن را می‌توان به عنوان مهم‌ترین شرایط آنودایز در بهینه سازی و ساخت قالب نام برد. مطالعات نشان می‌دهند که بهترین شرایط برای ساخت قالبی با تخلخل بسیار بالا، ولتاژ آنودایز ۲۵ ولت، دمای 12°C و زمان آنودایز ۲ و $3/5$ ساعت می‌باشد. مطالعات مورفولوژی سطح قالب متخلخل نشان می‌دهند که حفره‌هایی با اندازه‌ی قطر در حدود ۴۳ نانومتر و چگالی‌هایی از مرتبه 10^{14} حفره بر مترمربع در سطح تشکیل شداند. مطالعات خواص الکتریکی قالب متخلخل در فرایند آنودایزیشن نشان می‌دهد که با افزایش زمان آنودایز تا $3/5$ ساعت، با کاهش شدید جریان عبوری از سطح قالب مواجه می‌شویم که این ناشی از افزایش ضخامت لایه‌های اکسیدی در سطح قالب است. کاهش شدید جریان به واسطه‌ی افزایش مقاومت سطحی قالب، مانعی جدی در انباشت نانوسیم‌ها بر روی قالب به شمار می‌آید. با استفاده از روش‌های نازک کاری لایه‌های اکسیدی توانستیم مقاومت سطحی قالب را تا حدودی کاهش دهیم که در پی آن جریان عبوری از سطح قالب افزایش یافت.

با کاهش ضخامت لایه‌های اکسیدی، برای انباشت نانوسیم‌ها از محلول حاوی سولفات کبالت استفاده شد. انباشت الکتروشیمیایی به روش انباشت گالوانواستاتیک صورت گرفت. مطالعات مورفولوژی حاکی از رشد نانوسیم‌ها در مطابقت با الگوی قالب می‌باشد. چگالی بالای تخلخل قالب موجب می‌شود که نانوسیم‌هایی با چگالی بالا ایجاد شوند. با جداسازی نانوسیم‌ها از قالب و مشخصه‌یابی آنها معین شد که نانوسیم‌ها مطابق با الگوی قالب رشد کرده‌اند. آنالیز عنصری نمونه‌ها نشان می‌دهد که استفاده از قالب‌ها برای مشخصه‌یابی نانوسیم‌ها مناسب‌تر به نظر می‌آید. مطالعات ساختاری

توسط پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که راستای ترجیحی رشد نانو سیم‌ها در جهت (۰۰۲) می‌باشد. با استفاده از این راستای ترجیحی اطلاعات ساختاری نمونه مورد رسیدگی قرار گرفت. مطالعات خواص مغناطیسی نانوسیم‌های انباشت شده که با دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی انجام گرفت نشان داد که مغناطش اشباع و باقی‌مانده زمانی که میدان مغناطیسی اعمالی عمود با نانوسیم‌ها می‌باشد، در مقایسه با حالت موازی بر نانوسیم‌ها بزرگتر است.

- [1] FOYET .A, “ Electrochemical deposition of Cobalt, Nickel-Cobalt, Nickel-Copper and Zinc-Nickel nanostructured materials on aluminum by template selforganization”, Halle (Saale), 24. 09. **2007**.
- [2] Lupu N., “ Electrodeposited Nanowires and Their Applications Olajnica”. 19/2, 32000 Vukovar, Croatia, **2010**
- [3] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B . Mayers, B Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, “ One-Dimentional Nanostructure: Synthesis, Characterization, and Application”, *Advanced Materials*, **2003**,15,No.5, March 4.
- [4] P. G. Sheasby, R. Pinner, “The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloys”, 6th edition, UK: ASM International & Finishing Publications, Vol.2 (**2001**).
- [5] I. Arslan, T. J. V. Yates, N. D. Browning, P. A. Midgley, *Science* 309 (**2005**) 2195.
- [6] Yoo Y.J.,Yu S.C, and Kim W.T.(**2001**) “ Co –existing magnetic phases of nanoscaled.
- [7] pattanaik G.R., Pandya D.K., Kashyap S.C (**2002**) “ Cu-Co Alloy Thin Films on n-Si by Galvanostatic DC Electrodeposition” *J. Electrochem.Soc.* 149 (7) C363
- [8] H. Masuda, K. Fukuda, *Science* 268 (**1995**) 1466.
- [9] A. Ramazani, M. AlmasiKashi, S. Ghanbari, F. Eshaghi , “Dual behaviorsofmagneticCoxFe1-x (0<x<1) nanowiresemerged in an oporous with different diameters” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (**2012**) 3193–3198
- [10] Bipul Das, K. Mandal, P. Sen, A. Bakshi, P. Das . “Directional change of magnetic easy axis of arrays of cobalt nanowires: Role of non-dipolar magnetostatic interaction”, *Physica B* 407 (**2012**) 3767–3773
- [11] V Caffarenaa, J Capitaneo, “ Preparation of Electrodeposited Cobalt Nanowires”, *Vol. 9, No. 2*, 205-208, **2006**
- [12] J. Rivasa , A. Kazadi Mukenga Bantua, G. Zaragozab, M.C. Blanco, “Preparation and magnetic behavior of arrays of electrodeposited Co nanowires”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 249 (**2002**) 220–227
- [13] Parkin S. S, Li Z . G., Smith D. J. (**1991**) “Giant Magnetoresistance in antiferromagnetic Co/Cu multilayers” *Appl. Phys. Lett.*58 2710.
- [14] Ö. Dag, O. Samarskaya, N.Coombs, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 328.
- [15] Mc Naught A.D., Wilkinson A., (**1997**) “ IUPAC , Compendium of chemical terminology: IUPAC recommendations” Blackwell Science, oxford , England; Malden, MA, USA
- [16] Berkowitz A.E., Mitchell A., Thomas G. (**1992**) “Giant Magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys *Phys. Rev. Lett.* 68 3745”
- [17] Xiao J.Q., jiang J.S., Chein C.L. (**1992**) “ Numerical verification of scaling for scattering from fractons” *Phys. Rev. Lett.* 68 2472.
- [18] Massalsky T.B . (**1986**)" Binary Alloy Phase Diagram", ASM 760.
- [19] Demenco a.V., maslii A.I., Boldyrev V.V. (**1995**) *J.Mater, Synth. Proc.*,3 303
- [20] Gomez E., Pane S., valles E. (2005) "electrodeposition of Co-Ni and Co-Ni-Cu systems in sulphate-citrare medium;; *Electrochim. Acta* 51 146-153.
- [21] Yoo y .J ., Yu S.C., and Kim W.t.(**2001**) “ Co-existing magntic phases of nanoscaled granular Co₂₀Cu₈₀ alloy system” *Mater . Sci. Eng . A* 92 304-306.

- [22] Kelly J.J., Bradley P.E., Landolt D. (2000) "Additive Effects during pulsed Deposition of Cu-Co nanostructures" *J. Electrochem. Soc.* 147 (8) 2975.
- [23] A. Eftekhari, "Nanostructured Materials in Electrochemistry", 1st Edition, USA: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2008).
- [24] W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch, "Fast Fabrication of Long-range Ordered Porous Alumina Membranes by Hard Anodization", *Nature Materials*, Vol.5, pp. 741-747, (2006).
- [25] J. Wang, Zh. Lin, "Anodic Formation of Ordered TiO₂ Nanotube Arrays: Effects of Electrolyte Temperature and Anodization Potential", *J. Phys. Chem. C*, Vol.113, pp. 4026-4030, (2009).
- [26] G. Q. Lu, X. S. Zhao, "Nanoporous materials: Science And Engineering", UK: Imperial College Press, (2004).
- [27] Sebastian Polarz, B. Smarsly, "Nanoporous materials", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2, Vol. 6, pp. 581-612, (2002).
- [28] Nataša Zabukovec Logar, Venčeslav Kaučič, "Nanoporous Materials: From Catalysis and Hydrogen Storage to Wastewater Treatment", *Acta Chim. Slov*, Vol. 53, pp. 117-135, (2006).
- [29] A. Eftekhari, "Nanostructured Materials in Electrochemistry", 1st Edition, USA: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2008).
- [30] Min Lai, D. Jason Riley., "Templated electrosynthesis of nanomaterials and porous structures", *Journal of Colloid and Interface Science* 323 (2008) 203-212
- [31] K. Nielsch, F. Muller, A.-P. Li, U. Gosele, *Adv. Mater.* 12 (2000) 582.
- [32] G. D. Sulka, K. Parkola, "Anodizing Potential Influence on Well-Ordered Nanostructures Formed by Anodization of Aluminium in Sulphuric Acid", *Thin Solid Films*, Vol. 515, pp. 338-345 (2006).
- [33] K. Schwirn, W. Lee, R. Hillebrand, M. Steinhart, K. Nielsch, U. Gösele, "Self-Ordered Anodic Aluminum Oxide Formed by H₂SO₄ Hard Anodization", *American Chem. Soc. Nano*, Vol.2 (2), pp. 302-310, (2008)
- [34] <http://nspinoso2008.wikispaces.com/>.
- [۳۵] کرباسی م، "میکروسکوپ الکترونی روبشی و کاربردهای آن در علوم مختلف و فناوری نانو"، چاپ اول، اصفهان: جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، (۱۳۸۸)
- [۳۶] خرازی، ی، غفور ا. ش.، "ابزار شناسایی ساختار مواد"، چاپ اول، تهران: دانشگاه علم و صنعت ایران، (۱۳۸۰)
- [۳۷] مرعشی پ، س. کاویانی، ح. سرپولکی و ع. ذوالفقاری، "اصول و کاربرد میکروسکوپ-های الکترونی و روش-های نوین آنالیز - ابزار شناسایی دنیای نانو"، ویرایش دوم، چاپ دوم، تهران: دانشگاه علم و صنعت ایران، (۱۳۸۹)
- [38] Dr. A. K. Singh. "Advanced X-Ray Techniques in Research and Industry", IOS Press, (2005).
- [39] Potts, P. J., West, M. "Portable X-ray Fluorescence Spectrometry Capabilities for In Situ Analysis", UK, *Royal Society of Chemistry* (2008).
- [۴۰] ماهنامه فناوری نانو، سال یازدهم اردیبهشت ۹۱، شماره ۲، پیاپی ۱۷۵.
- [41] Peter Mohn, "Magnetism in solid state", Springer series in solid state science, 1956.
- [۴۲] ابارشی.ا.، "بررسی خواص اپتیکی اکسیدهای فلزی نانو ساختار برای کاربردهای الکتروکرومیک"، پایاننامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شاهرود، شهریور ۹۱
- [43] Wenbing .C ,Mangui .H , Longjiang.D., " High frequency microwave absorbing properties of cobalt nanowires with transverse magnetocrystalline anisotropy"

Physica B 405 (2010) 1484–1488

[44] Garcia J. M. senjo A. A, Vela'zquez J., Garc'ia, D., Va'zquez M. "Magnetic behavior of an array of cobalt nanowires" *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS VOLUME 85, NUMBER 8*

[45] Narayanan T. N., Shaijumon M. M., Lijie Ci, Ajayan P. M. "On the Growth Mechanism of Nickel and Cobalt Nanowires and Comparison of Their Magnetic Properties" *Nano Res* (2008) 1: 465 473

[46] Huang .G, Huang W., Wang.L.,Zou B.S, Pan .A, "Orientation-controlled synthesis and magnetism of single crystalline Co nanowires", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (2012) 4043–4047

Abstract

The aim of this thesis is growth and study of cobalt nanowires. Among the various methods of growth, the electrodeposition method due to the ease in growth and its inexpensivity has attracted more attention. First the aluminum oxide template with a very high density of holes was made to accumulate and control the nanowires growth direction. The multiple anodization of alumina template by means of acid solution is applied to make the porous template. Several factors are involved to produce porous template that we can increase the density of porosity and decrease of the diameter of them by optimization the porous process.

The electrochemical galvanostatic technique was used to deposit nanowires. The X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscope (FESEM) were used to studies of structure and morphology of the nanowires. The results showed that the nanopores in template have uniform shape and density with diameter of about 43nm. The studies of deposited samples are indicated that the cobalt nanowires are grown in the direction of perpendicular to the surface of template. Structural Study showed that preferred orientation of nanowires is (002) with hexagonal crystal structure.

Study of the magnetic properties of the nanowires was done by vibrating sample magnetometer. Investigation of magnetic properties of nanowires showed that the saturation magnetization and residual magnetized are lower when the magnetic field is parallel to the nanowires compared to the perpendicular mode.

Key words: Anodization, electrodeposition, cobalt nanowire, hysteresis loops



Shahrood University of Technology

Faculty of physics

Growth and study of cobalt nanowires by electrodeposition method

Mahdi goli moghadam

Supervisors:

M.E.Ghazi

M.Izadifard

Jan. 2014