

بررسی تغییرات پارامترهای ساختاری نانوسیم‌های مغناطیسی نیکل بر بازده الکترونهشت

آزیتا جوکار^۱ و عبدالعلی رمضانی^۲

۱. باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی شیراز، شیراز

۲. دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان

پست الکترونیکی: rmzn@kashanu.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۰۲/۱۷؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۱۱/۱۸)

چکیده

در این پژوهش، نانوسیم‌های مغناطیسی نیکل به روش الکتروانباشت پالس ac درون قالب آلومینای آندی ساخته شده به روش آندایز دومرحله‌ای رشد داده شدند. لایه سدی کف حفره‌ها در یک آندایز غیرتعادلی بر اساس یک تابع نمایی تا ولتاژهای ۸، ۱۲، ۱۶ و ۲۰ ولت نازک‌سازی شد. نمونه با شرایط الکتروانباشت عبارت‌اند از، جریان ثابت ۱۵ میلی‌آمپر، زمان خاموشی ۴۸ میلی‌ثانیه با دماهای بستر ۱۰ و ۲۰ درجه سانتی‌گراد و دمای الکترولیت ۳۰ درجه سانتی‌گراد تهیه گردید. و تاثیر ولتاژ نازک‌سازی لایه سدی و دمای بستر روی بازده الکتروانباشت مورد بررسی قرار گرفت و از آنالیزهای VSM و SEM استفاده شده است. در این پژوهش متوجه شدیم که در دمای بستر ۱۰ درجه سانتی‌گراد با افزایش ضخامت لایه سدی، بازده نهشت کاهش می‌یابد و در دمای ۲۰ درجه نتیجه عکس خواهد بود.

واژه‌های کلیدی: آرایه نانوسیم‌های نیکل، بازده الکتروانباشت، دمای لایه سدی، ضخامت لایه سدی

۱. مقدمه

فناوری نانو در چند سال اخیر به دلیل در دسترس بودن استراتژی‌های جدید برای ساخت نانومواد و وجود ابزارهای جدید برای شناسایی و دستکاری مواد در مقیاس نانو و اثرات کوانتومی، خواص نوری، شیمیایی و حرارتی، پیشرفت‌های زیادی کرده است [۱]. همچنین این فناوری امکان ساخت و تولید اشیاء بسیاری را در قیمت‌های کم و بدون آلودگی فراهم می‌سازد، در نتیجه این فناوری به اندازه کشف نخستین ابزار، مهم است.

مطالعه و بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی متنوع نانوسیم‌ها به لحاظ نظری و کاربردی در سال‌های اخیر توجه محققین زیادی را به خود معطوف کرده است [۲ و ۳]. از این رو نانوسیم‌های مغناطیسی عمودی (NWS) نیز به دلیل اندازه کوچک و اثرات کوانتومی که تا حد زیادی در خواص فیزیکی و شیمیایی مؤثر است، نسبت به هم‌تایان خود مورد توجه ویژه قرار گرفته‌اند [۴]. در بین روش‌های ساخت نانوسیم‌ها روش استفاده از قالب

فلز انباشته شده است. جرم واقعی با توجه به رابطه بین مغناطش اشباع و جرم نیکل و جرم مورد انتظار با توجه به رابطه بین یک کولن بار انباشته شده و جرم نیکل به صورت رابطه (۳) است.

$$M_{a(\text{gr})} = M_{s(\text{mV})} \times \frac{1(\text{emu})}{6,48(\text{mV})} \times \frac{1(\text{gr})}{57,5(\text{emu})} \quad (3)$$

که M_s مغناطش اشباع و مغناطش استاندارد نیکل $57,5 \text{ emu/gr}$ و برای دستگاه مغناطش سنج نمونه مرتعش دانشگاه کاشان، هر یک emu برابر با $6,48 \text{ mv}$ می باشد.

با توجه به این که ظرفیت یونهای نیکل، دو بار مثبت است پس انتظار داریم در ایده آل ترین حالت دو الکترون عبوری معادل با احیای یک اتم نیکل باشد. بنابراین رابطه (۴) را خواهیم داشت

$$M_{t(\text{gr})} = \frac{1(\text{C}) \times \frac{1e}{1,6 \times 10^{-19}}}{2} \times \frac{1(\text{mol})}{6,022 \times 10^{23}} \times \frac{1(\text{gr})}{58,64(\text{mol})} \quad (4)$$

۲. روش ساخت

ورقه آلومینیوم با ضخامت $0,3$ میلی متر و خلوص $99,999$ درصد را در قطعات دایره ای با قطر 8 میلی متر برش دادیم. سپس سطح نمونه با استفاده از آلئوراسونیک از آلودگی و چربی پاکسازی شد و بعد فرایند الکتروپولیش شیمیایی انجام گرفت. در این پژوهش از آندایز دو مرحله ای استفاده شده است. طی آندایز نرم نمونه های آلومینیومی آماده شده در مرحله قبل در مجاورت اسید اکسالیک $0,3$ مولار به عنوان الکترولیت و در دمای 17 درجه سانتی گراد با ولتاژ 40 ولت مستقیم به مدت 6 ساعت، قرار داده شد، بعد از آندایز مرحله اول حفره ها توسط محلولی متشکل از اسید کرومیک $0,3$ مولار و اسید فسفریک $0,5$ مولار در دمای 70°C سونش می شوند. آندایز مرحله دوم در شرایطی مشابه شرایط آندایز مرحله اول، ولی در زمان کوتاه تری (2 ساعت) انجام شد. برای تولید حفرات با قطر نیازمند عریض سازی این حفرات بودیم (شکل ۱). به این منظور، نمونه ها برای مدت 10 دقیقه در محلول اسید فسفریک $0,3$ مولار قرار گرفتند. از آنجایی که لایه سدی شکل گرفته در

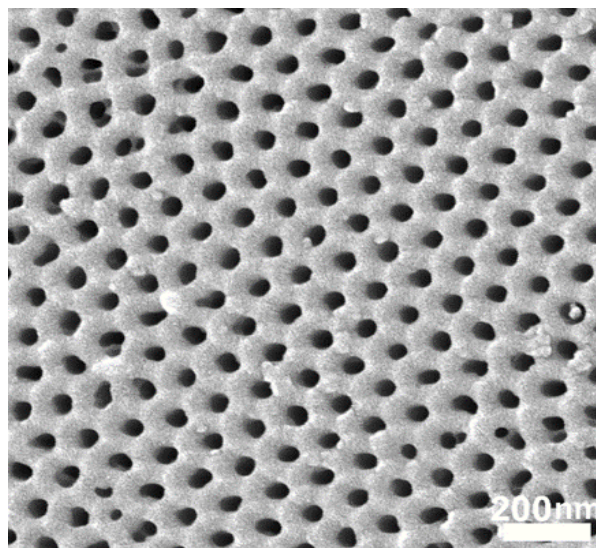
هم به روش منظم و هم به روش انبوه حائز اهمیت است زیرا با این روش می توان نانوسیم هایی با هندسه کاملاً مشخص ساخت [۴ و ۶]. سنتز به کمک اکسید آلومینیوم متخلخل، یک مسیر مطلوب برای رسیدن به نانو ساختار است، این قالب به راحتی ساخته می شود و با تراکم بالای منافذ با ساختار شش ضلعی همراه است و قابلیت کنترل قطر و عمق منافذ را داراست [۷] شبکه های نانوحفره ای پس از یک فرایند دو مرحله ای، نانوحفرات قرار گرفته روی بستر آلومینیوم را تشکیل می دهند که به واسطه یک لایه سدی اکسید آلومینیوم (آلومینا) از هم جدا شده اند. ضخامت این لایه سدی متناسب با پتانسیل اعمالی در فرایند آندایز است.

$$V_{\text{thin}}(t) = V_a \exp(-\eta t) \quad (1)$$

که ثابت زمانی η آهنگ کاهش ولتاژ را کنترل می کند و V_a و V_{thin} به ترتیب ولتاژ آندایز و ولتاژ نازک سازی لایه سدی است. تنها با از بین بردن یا کاهش ضخامت لایه سدی می توان نانوسیم های فلزی را در قالب PAA رشد داد [۸]. با این حال فرایند نازک سازی لایه سدی وقت گیر است و باید با دقت کنترل شود که لایه های حاصل، نازک و یکنواخت باشند [۷]. برای پر کردن حفرات تا به حال 3 روش متفاوت شناخته شده است، الکتروانباشت با جریان مستقیم DC، الکتروانباشت با جریان متناوب ac و الکتروانباشت پالسی PED [۸]. روش DC از سال ها پیش برای پوشش دادن سطوح استفاده می شده است [۹] که نیازمند این است که دوسر حفرات باز باشد به همین دلیل در مورد قالب آلومینا چون کف حفرات با لایه سدی عایق پوشانده شده، استفاده از این روش امکان پذیر نیست، مگر اینکه لایه عایق از بین برده شود که این امر نیازمند وقت و هزینه زیادی نسبت به سایر روش های الکتروانباشت است [۱۰]. روش های PED، ac در صورت نازک بودن لایه سدی پایین حفرات قابل استفاده اند و پر کردن حفرات آسان و ساده صورت می گیرد. کنترل الکتروانباشت فلزات مختلف در داخل حفرات گام اساسی برای رشد آرایه نانوسیم هاست به این منظور برای محاسبه بازده الکتروانباشت از رابطه زیر استفاده شده است

$$\%EE = \frac{M_a}{M_t} \times 100 \quad (2)$$

که در آن M_a مقدار جرم واقعی و M_t مقدار جرم مورد انتظار



شکل ۱. تصویر SEM از سطح آلومینای حفره دار بعد از عریض سازی حفرات.

دماهای ۱۰ و ۲۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب برای نمونه‌های متفاوت به کار رفت.

در این کار از شرایط الکتروانباشت پالسی متناوب موج سینوسی با قطبش احیا/اکسید و زمان اکسایش و کاهش ۲/۴ میلی‌ثانیه و بار ۱/۵ کولن و با جریان ثابت ۱۵ میلی‌آمپر و زمان خاموشی ۴۸ میلی‌ثانیه و ولتاژ اکسایش کاهش متناسب با ولتاژ نازک‌سازی استفاده شد.

۳. نتایج و بررسی‌ها

ما در این مقاله از شش نمونه با شرایط ساختاری و مغناطیسی ذکر شده در جدول ۱ استفاده کرده‌ایم.

با توجه به بررسی‌های صورت گرفته مشاهده می‌شود که در نمونه‌هایی با دمای بستر برابر با ۲۰ درجه با افزایش ولتاژ نازک‌سازی و ضخیم شدن لایه سدی بازده نهشت افزایش یافته است به عبارت دیگر در دمای مذکور بهترین انباشت نانوسیم‌های نیکل در ولتاژ نازک‌سازی ۲۰ ولت صورت گرفته است آنچه در اینجا حائز اهمیت است ضخامت آلومیناست که نباید از حد خاصی کوچک‌تر شود. وقتی ضخامت کمتر از حد خاصی شود با عبود جریان، لایه سدی شکسته می‌شود و خاصیت یکسوکنندگی خود را از دست می‌دهد. در نتیجه

طول آندایز دارای مقاومت بالایی است، برای بهبود پدیده شدگی حفرات، بهتر است که این لایه سدی بلافاصله بعد از آندایز مرحله دوم، به اندازه کافی نازک شود. در این پژوهش نیز با توجه به رابطه (۱) از روش آندایز غیرتعادلی برای نازک‌سازی لایه سدی استفاده شده است.

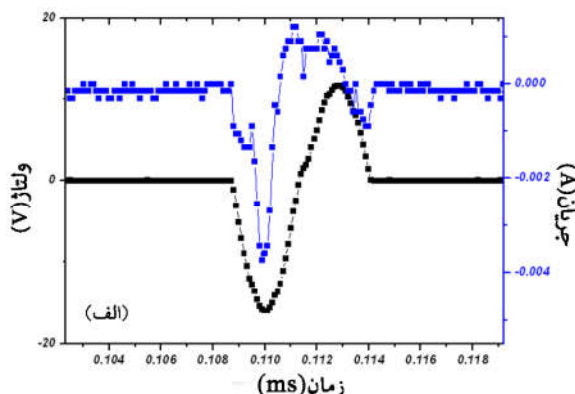
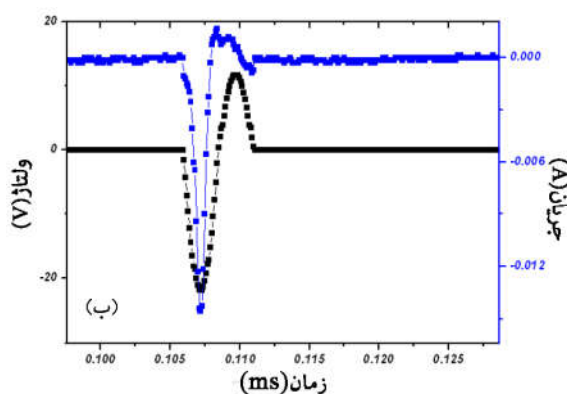
از آنجایی که یکی از عوامل‌های مورد بررسی در این پژوهش، بررسی اثر ولتاژ نازک‌سازی لایه سدی در بازده الکترونهشت است نمونه‌هایی با ولتاژ نهایی ۸، ۱۲، ۱۶ و ۲۰ ولت، نازک‌سازی شدند. هر چه ولتاژ نازک‌سازی کمتر باشد، ضخامت لایه سدی نیز کمتر خواهد بود.

جهت ساخت نانوسیم‌های نیکل از محلول آبی سولفات نیکل ۰/۶ مولار و ۴۵ gr/lit اسید بوریک استفاده شد، pH محلول برای همه نمونه‌ها ۴ در نظر گرفته شد.

ما در این پژوهش از الکترونهشت دو دمایی استفاده کردیم. محلول ساخته شده به عنوان الکترولیت قرار گرفت. برای ثابت نگه داشتن دمای الکترولیت اطراف سلول الکتروشیمیایی با لوله‌های فلزی رسانا حاوی آب با دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد قرار دادیم و از یک همزن برای ثابت نگهداشتن دمای محلول و غلظت یون‌های درون سلول استفاده شد و برای سرد شدن پشت نمونه از پمپ آب استفاده کرده به طوری که آب با

جدول ۱. مشخصه‌های ساخت و مغناطیسی نانوسیم‌های نیکل ساخته شده به روش الکتروانباشت پالس سینوسی.

$V_{ox}(V)$	$V_{re}(V)$	$T_E(^{\circ}C)$	$T_b(^{\circ}C)$	$V_L(V)$	$H_c(Oe)$	S_Q	$EE\%$
۱۲	۱۴	۳۰	۲۰	۲۲	۷۹۵	۹۱	۱۶
۱۶	۱۸	۳۰	۲۰	۲۴	۸۳۷	۹۵	۱۶
۲۰	۲۲	۳۰	۲۰	۲۵	۸۱۵	۹۱	۴۴
۸	۱۴	۳۰	۱۰	۱۴	۷۱۰	۷۰	۳۸
۱۲	۱۸	۳۰	۱۰	۲۱	۸۲۰	۸۸	۳۱/۶
۱۶	۲۲	۳۰	۱۰	۲۴	۷۹۵	۸۲	۲۱



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار جریان-ولتاژ بر حسب زمان، برای نمونه‌ای با دمای بستر ۲۰ درجه سانتی‌گراد و ولتاژ نازک‌سازی ۱۲ ولت (الف) ابتدا، (ب) انتهای انباشت نانوسیم‌های نیکل.

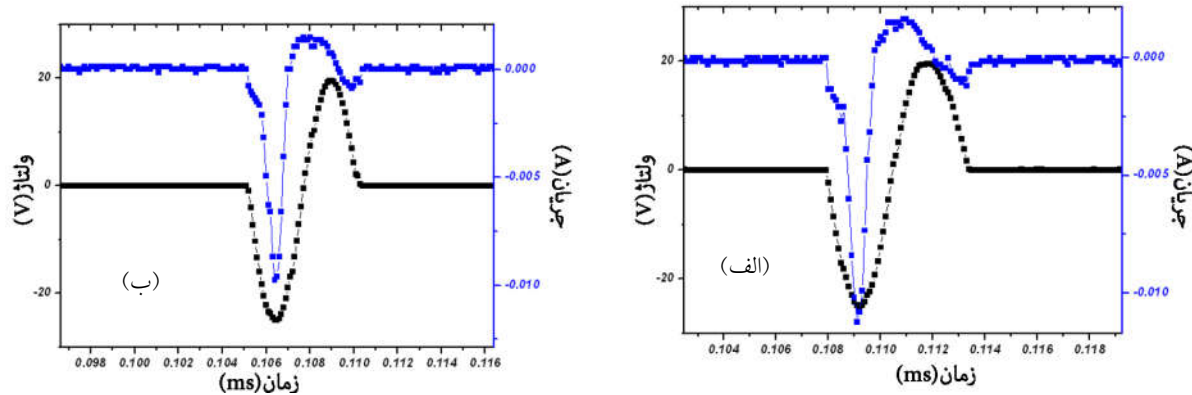
با مقایسه با نانوسیم‌های تولید شده با ولتاژ نازک‌سازی ۱۲ ولت منحنی ۲ این ولتاژ برای احیای اتم‌های نیکل مناسب نبوده است به علاوه عامل دیگری که باعث پایین آمدن درصد بازده در این نمونه‌ها شده هم فاز شدن ولتاژ و جریان بازگشتی در نیم دوره اکسید است، یعنی لایه سدی برای ولتاژ معکوس به جای عبور جریان به صورت خازنی، جریان را به صورت مقاومتی عبور می‌دهد، که این امر باعث بازگشت یون‌های نیکل به درون محلول و کاهش شدید بازده الکترونهشت می‌شود، در حالی که در نمونه‌ای با ولتاژ نازک‌سازی ۲۰ ولت، جریان و ولتاژ بازگشتی تا پایان کار اختلاف فاز نزدیک به ۹۰ درجه داشته‌اند که نشان دهنده رفتار خازنی لایه سدی است که اجازه کنده شدن اتم‌های نیکل را نمی‌دهد (منحنی ۳).

در نمونه‌هایی با دمای بستر برابر با ۱۰ درجه سانتی‌گراد، با کاهش ولتاژ نازک‌سازی، بازده نهشت افزایش می‌یابد. زیرا

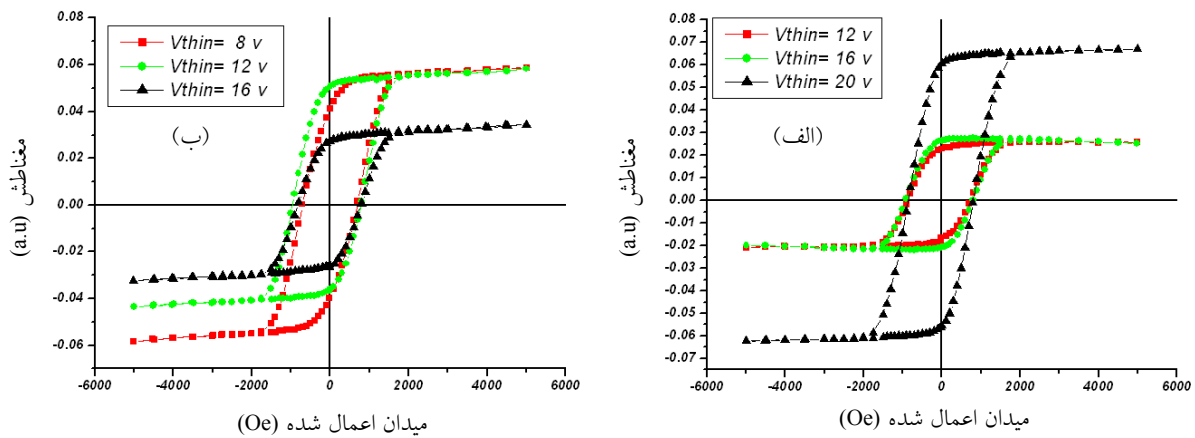
یون‌های نیکلی که در نیمه احیا درون حفره‌ها می‌نشینند در نیمه اکسید دوباره به الکترولیت باز می‌گردند، که این امر موجب کاهش بازده الکترونهشت می‌شود.

به طوری که در ولتاژ نازک‌سازی ۸ ولت الکتروانباشت روند مناسبی نداشته است و مغناطش بسیار کم مشاهده شده است و بازده به کمتر از ۵ درصد رسیده است.

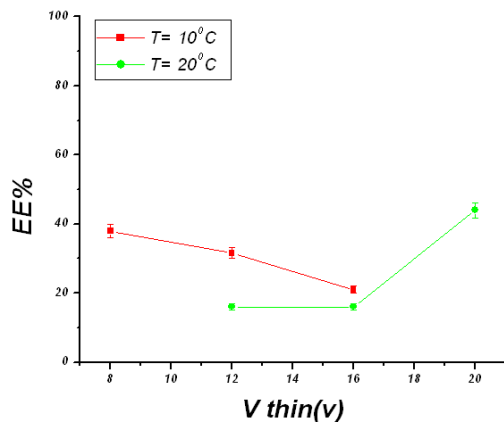
در منحنی ۳ برای نمونه‌هایی با دمای بستر ۲۰ درجه سانتی‌گراد و ولتاژ نازک‌سازی ۲۰ ولت، در ابتدا چون ولتاژ در زمان باز شدن دیود زیاد است نهشت اتم‌های نیکل را تأمین می‌کند یعنی در رقابت هیدروژن و نیکل برای احیا نیکل به دلیل غلظت بیشتری که در الکترولیت دارد بیشتر احیا می‌شود و بازده نهشت در این قسمت بالاست ولی در پالس‌های بعدی چون ولتاژ باز شدن دیود کم است، توانش برای احیای اتم‌های نیکل کاهش می‌یابد و بازده در این بخش کاهش یافته است به علاوه



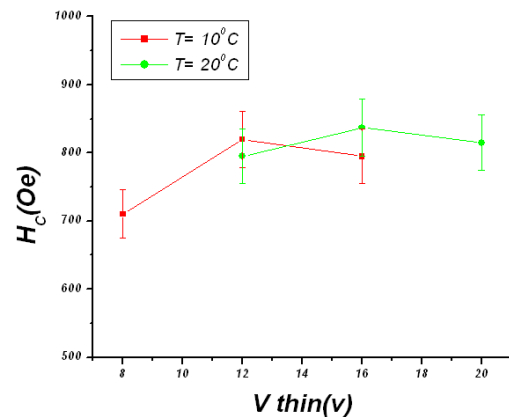
شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار جریان-ولتاژ بر حسب زمان، برای نمونه‌ای با دمای بستر ۲۰ درجه سانتی‌گراد و ولتاژ نازک‌سازی ۲۰ ولت (الف) ابتدا، (ب) انتهای انباشت نانوسیم‌های نیکل.



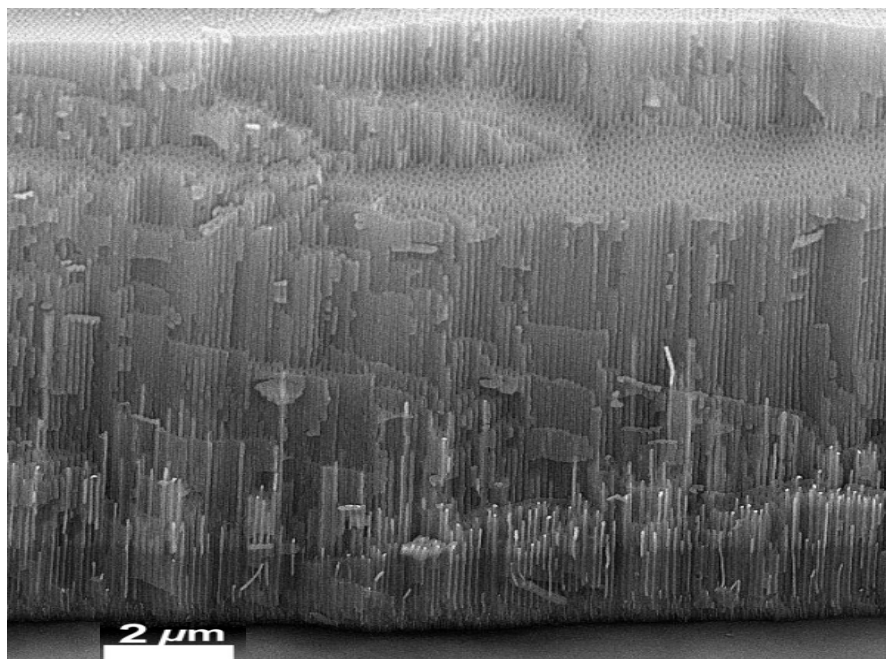
شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) حلقه پسماند نانوسیم‌های ساخته شده با ولتاژ نازک‌سازی متفاوت و میدان وادارندگی در راستای موازی و (الف) دمای بستر برابر با ۱۰ درجه سانتی‌گراد (ب) دمای بستر برابر با ۲۰ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) منحنی تغییرات میدان وادارندگی نانوسیم‌های نیکل بر حسب ولتاژ نازک‌سازی در دماهای الکتروانباشت ۱۰ و ۲۰ درجه سانتی‌گراد، بر حسب ولتاژ نازک‌سازی.



شکل ۶. (رنگی در نسخه الکترونیکی) منحنی تغییرات میدان وادارندگی نانوسیم‌های نیکل بر حسب ولتاژ نازک‌سازی در دماهای الکتروانباشت ۱۰ و ۲۰ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۷. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوسیم‌های نیکل درون قالب آلومینا.

۴. نتیجه‌گیری

بنابر نتایج حاصل از این پژوهش و با توجه به نمودار تغییرات ضخامت لایه سدی در نانوسیم‌های انباشته شده بر بسترهایی با دمای متفاوت (منحنی ۶)، نتایج مختلفی مشاهده می‌شود، به گونه‌ای که در دمای ۱۰ درجه سانتی‌گراد با افزایش ضخامت لایه سدی بازده کاهش یافته و در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد این پارامتر افزایش یافته است و در مجموع بیشترین بازده در در دمای بستر برابر با ۲۰ درجه و ولتاژ نازک‌سازی ۲۰ ولت بوده است.

تعداد شاخه‌های کف حفره‌ها افزایش یافته است.

همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود ولتاژ نازک‌سازی ۸ ولت بیشترین بازده را داراست و با افزایش ولتاژ نازک‌سازی و ضخیم شدن لایه سدی پدیده تونل‌زنی بخوبی صورت نگرفته و بازده در ولتاژ نازک‌سازی ۱۶ ولت کاهش یافته است.

در مورد خصوصیات مغناطیسی، با توجه به حلقه‌های پسماند رسم شده (تصویر ۴) و نمودار وادارندگی (منحنی ۵)، بهترین وادارندگی در دمای بستر ۱۰ درجه، ولتاژ نازک‌سازی ۱۲ ولت و در دمای ۲۰ درجه، ولتاژ ۱۶ ولت است، که در ولتاژهای کمتر و بیشتر افت محسوسی داشته است.

مراجع

- ح عباسیان، م الماسی کاشی، ع رضانی، و ع خیاطیان، *مجله پژوهش فیزیک ایران* ۱۳، ۴ (۱۳۹۲) ۳۴۱.
۱. H Abbasian, M Almasi Kashi, A Ramezani, and A Khayatian, *Iranian Journal of Physics Research* 13, 4 (2014) 341.
۲. س ر حسینی، م الماسی کاشی، ع رضانی، و ف اسحاقی، *مجله پژوهش فیزیک ایران* ۱۱، ۲ (۱۳۹۰) ۱۸۱.
2. S R Hosseini, M Almasi Kashi, A A Ramazani, and F Eshaghi, *Iranian Journal of Physics Research* 11, 2 (2011) 181.
3. S Raviolo, F Tejo, N Bajales, and J Escrig, *J. Mater. Res. Express* 5, 1 (2018) 15043.
4. J Azevedo, C Sousa, A Mendes, and J Araújo, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12 (2012) 9112.
5. M Najafi, S Soltanian, H Danyali, R Hallaj, A Salimi, S M Elahi, and P Servati, *J. Mater. Res.* 27 (2012) 2382.

8. S Samanifar, M Alikhani, M Almasi Kasha, A Ramazani, and A H Montazer, *J. Magn. Magn. Mater.* **430** (2017) 6.
9. C Sousa, A Apolinario, D Leitao, A Pereira, J Ventura, and J Araujo, *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 3110.
10. A Jokar, A Ramazani, M Almasi-Kashi, and A H Montazer, *Materials Science* **27** (2016) 3995.
6. A Shirazi Tehrani, M Almasi Kashi, A Ramazani, and A H Montazer, *Superlattices and Microstructures* **95** (2016) 38.
۷. ر گلی پور، ع خیاطیان، ع رضانی، م الماسی کاشی، مجله پژوهش فیزیک ایران ۷، ۲ (۱۳۸۶) ۷۳.
7. R Golipour, A Khayyatian, A Ramazani, and M Almasi Kashi, *Iranian Journal of Physics Research* **7, 2** (2007) 73.