

## رسوب الکتروشیمیایی نانوایر آلیاژ سه جزئی Ni-Fe-Co

محمد قربانی\* و امیرمهدی ساعدی\*\*

دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

(دریافت مقاله: ۸۳/۴/۶ - دریافت نسخه نهایی: ۸۴/۸/۱۴)

چکیده - نانوایر به ساختاری استوانه ای شکل گفته می شود که دارای سطح مقطعی در حد ابعاد نانومتری باشد. نانوایر مورد بحث در این تحقیق از جنس آلیاژ مغناطیسی Ni-Fe-Co است. از حفرات منظم و استوانه ای شکل پوشش اکسید آندی آلومینیم به عنوان قالبی برای ساخت نانوایر استفاده شد. بعد از تهیه این لایه اکسیدی، رسوب الکتروشیمیایی نانوایر در حمام سولفاتی ساده با روش ولتاژ AC در حفرات مذکور انجام شد. در مرحله بعد ارتباط پارامترهای ساخت با ترکیب شیمیایی و ساختار نانوایرهای به دست آمده بررسی شد. مشاهده شد که برای انجام موفق رسوب الکتروشیمیایی در نانوقالب اکسید آندی آلومینیم، ضخامت لایه مانع نقش اساسی داشته و تحلیل عنصری نانوایر در امتداد طول نانوایرها متغیر است.

واژگان کلیدی: نانوایر، قالب اکسید آندی آلومینیم، آبکاری با جریان متناوب، رسوب آلیاژی

## Ternary Ni-Fe-Co Alloys Nanowire Electrodeposition

M. Ghorbani and A.M. Saeedi

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

**Abstract:** Nanowire is a cylindrical nano-structure with nanometer dimensions. In this research, the studied nanowire was made from the magnetic triple Ni-Fe-Co alloy. We utilized ordered porous anodic aluminum oxide as a template for the nanowire deposition. The nanowire arrays were electrodeposited in the cylindrical pores of the oxide layer by AC potential in a simple sulfate bath. Then the relation of shape and composition of the nanowires with their fabrication parameters was investigated. The results showed that the barrier layer modification had an essential role in the deposition process and a composition gradient was detected in a single nanowire.

**Keywords:** Nanowire, Anodic aluminium oxide template, Barrier layer modification, AC potential, Alloy codeposition

\*\* - کارشناس ارشد

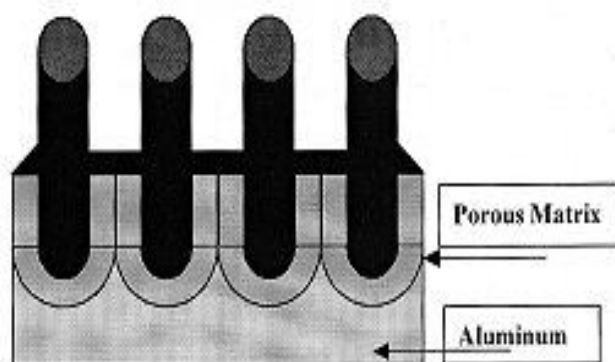
\* - دانشیار

دیسکی که مواد مغناطیسی به صورت نانوویر در سطح آن رشد کرده باشد، بالغ بر  $1 \text{ Tbit/inch}^2$  خواهد شد [۱۳].

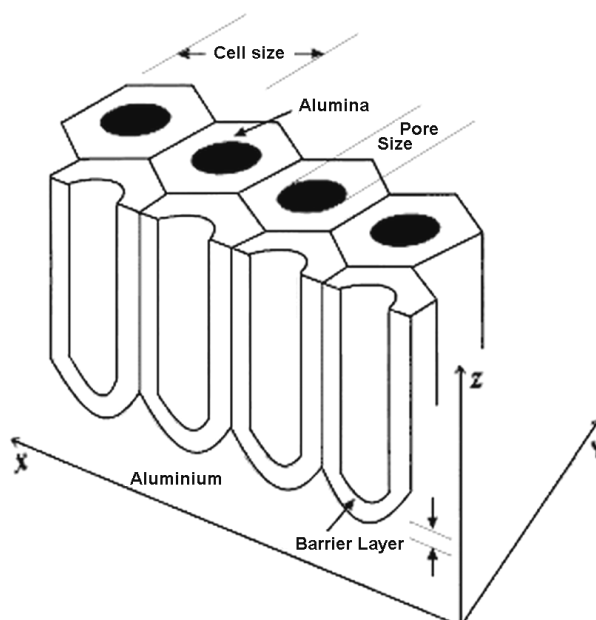
روش ساخت الکتروشیمیایی نانوویرها در دو مرحله کلی انجام می‌شود [۱۴ و ۱۵]. ابتدا قالبهای نانومتری برای رسوب نانوویر به صورت ردیف نانوحفره‌های استوانه‌ای با نسبت ابعادی بالا ساخته شده و در مرحله بعد ماده مورد نظر به روش الکتروشیمیایی در درون قالبهای نانومتری رسوب داده می‌شود. در حال حاضر بیشتر از ممبران پلی کربنات<sup>۱</sup> (TEPC) [۱۶] و ممبران اکسید آندی آلومینیم<sup>۲</sup> (AAO) [۱۷] به عنوان نانوقالب استفاده می‌شود. از لحاظ مورفولوژی، اکسید آندی آلومینیم (AAO) دارای ساختار لانه زنبوری با سلولهای شش ضلعی است، که هر سلول دارای یک حفره استوانه‌ای در مرکز آن است. شکل (۲) شمایی از این ساختار را نشان می‌دهد [۱۸]. البته ساختار نشان داده شده در شکل (۲) حالت ایدئال آن است، در حالی که با مرور کوتاهی به مقالات و تحقیقات انجام شده بر روی آندایزینگ آلومینیم می‌توان دریافت که در عمل عیوب زیادی در ساختمان لایه AAO ایجاد شده با روشهای معمول به وجود می‌آید. نایکنواختی قطر حفرات، قرار نگرفتن حفرات در یک شبکه فشرده، وجود ترکهای فراوان در لایه اکسیدی و مستقیم نبودن امتداد این حفرات مثالهایی از این بی‌نظمیها هستند [۱۹]. برای حل این مشکل ماسودا در سال ۱۹۹۵، روش آندایز دو مرحله‌ای را برای ایجاد AAO با حفرات منظم را ابداع کرد که در تحقیق فعلی نیز از همین روش برای تهیه AAO با شبکه حفرات منظم استفاده شده است [۲۰]. همچنین تحقیقات دیگری جداگانه‌ای در مورد ایجاد نظم در ساختار AAO توسط قربانی و همکارانش انجام گرفته است [۲۱]. مرحله دوم ایجاد رسوب در حفرات نانوقالب است. در مورد ممبران AAO مهمترین مشکل برای ایجاد رسوب در حفرات، وجود لایه مانع<sup>۳</sup> در ته حفرات است که باعث کاهش زیاد هدایت الکتریکی در ته حفره و جلوگیری از عبور جریان DC و رسوب الکتروشیمیایی فلز در حفرات می‌شود [۲۱]. مقاومت لایه مانع رابطه مستقیمی با ضخامت آن دارد که آن

برای ساخت ابزارهای نانوتکنولوژی ابتدا باید شناخت کاملی از خواص مواد در ابعاد نانومتری به دست آید. در این راستا هم اکنون تحقیقات گسترده‌ای بر روی خواص مواد در شکل‌های ساده هندسی در ابعاد نانومتری در حال انجام است. مثالهایی از این اشکال ساده لایه‌های نازک<sup>۱</sup> (که دارای یک بعد نانومتری در جهت ضخامت‌اند) [۱]، سیم‌های نانومتری<sup>۲</sup> (که دارای دو بعد نانومتری‌اند) [۲]، نقاط نانومتری<sup>۳</sup> (که دارای سه بعد در ابعاد نانومتری‌اند) [۳] و لوله‌های نانومتری<sup>۴</sup> (که مثل سیم نانومتری بوده ولی به صورت توخالی‌اند) [۴] هستند.

سیم نانومتری که بعد از این در متن نانوویر خطاب خواهد شد، به ساختاری استوانه‌ای شکل گفته می‌شود که دارای سطح مقطع کوچک و در حد ابعاد نانومتری باشد. برای طول نانوویر محدودیت ابعادی وجود ندارد و هر چه نسبت طول نانوویر به قطر آن بیشتر باشد، اصطلاحاً نسبت ابعادی<sup>۵</sup> آن بالاتر خواهد بود. می‌توان از مواد گوناگونی با خواص متنوع از جمله مواد رسانای الکتریسته [۵]، نیمه هادی [۶]، ابررسانا [۷]، فرو مغناطیس [۸] و ایتیکی [۹] و ... در ساخت نانوویرها استفاده کرد. اصلترین دلیل تهیه نانوویرها در زمان حال، صرفاً تحقیق بر روی خواص مواد در ابعاد نانومتری است، ولی کاربردهای بسیاری برای نانوویرها در آینده‌ای نزدیک پیش بینی می‌شود. در مورد نانوویرهای فرومغناطیسی اهم این کاربردها عبارت‌اند از ساخت محیطهای ضبط مغناطیسی عمودی با فشردگی ضبط اطلاعات بسیار بالا [۱۰]، ساخت میکروالکترودها و ساخت میکروسنسورهای مغناطیسی [۱۱، ۱۲] است. شکل (۱) نشان دهنده ردیفی از نانوویرهای مغناطیسی است که عمود بر سطح رشد داده شده‌اند. جهت مغناطش هر کدام از این نانوویرها می‌تواند رو به پایین یا رو به بالا باشد. به این ترتیب بسته به جهت مغناطش هر نانوویر می‌توان یک عدد باینری صفر یا یک به آن نسبت داد و اطلاعات را به صورت مغناطیسی در چنین ساختاری ذخیره کرد. از آنجایی که قطر هر نانوویر می‌تواند در حد  $10 \text{ nm}$  باشد، لذا فشردگی ضبط مغناطیسی در هارد



شکل ۱- تصویر شماتیکی از ردیف نانوویارهای مغناطیسی که در حفرات اکسید آلومینیم (که از آندایزینگ آلومینیم به دست آمده) رشد داده شده است.



شکل ۲- تصویر شماتیکی از ساختار (AAO) در حالت ایدئال [۱۸]

ناشی از نیم سیکل اول در ته حفرات و گرمای ایجاد شده در لایه مانع در نیم سیکل قبلی توسط هدایت منتقل می شود. [۲۲]. در صورت استفاده از جریان DC این پلاریزاسیون غلظتی در طی زمان کوتاهی تشدید شده و باعث کاهش راندمان کاتدی و افزایش احتمال جوانه زنی حباب هیدروژن در ته حفرات و مختل شدن فرایند رسوب می شود [۲۳]. از طرفی استفاده از جریان DC می تواند باعث ایجاد گرمای زیاد در لایه مانع و شکسته شدن آن در اثر شوک گرمایی شود. اگر این لایه در حین آبکاری ترک بخورد، الکترولیت در تماس مستقیم با

خود تابع مستقیمی از ولتاژ آندایزینگ است. ولی به علت وجود یک خاصیت جالب در لایه مانع می توان از جریان AC برای رسوب در AAO استفاده کرد. لایه مانع در ته حفرات در جهت ضخامت دارای کمبود یون  $Al^{3+}$  در سطح مجاور با الکترولیت، و کمبود یون  $O^{2-}$  در سطح مجاور با Al است، لذا لایه مانع مثل یک زوج نیمه هادی N-P عمل کرده و باعث یکسوسازی جریان می شود. در حقیقت در نیم سیکل کاتدی با عبور جریان مقداری فلز رسوب کرده ولی در نیم سیکل آندی جریانی عبور نکرده که این باعث کاهش پلاریزاسیون غلظتی

فلز آلومینیم که دارای هدایت بسیار بیشتری است قرار می‌گیرد. لذا از این مرحله به بعد جریان آبکاری به صورت ترجیحی از ته این حفره خواهد گذشت. لذا در حالی که نرخ رسوب در این حفره بالا می‌رود، جریان گذرنده از حفرات مجاور کاهش می‌یابد. این پدیده باعث مختل شدن فرایند آبکاری و باعث ایجاد رسوب نایکناخت می‌شود [۲۴].

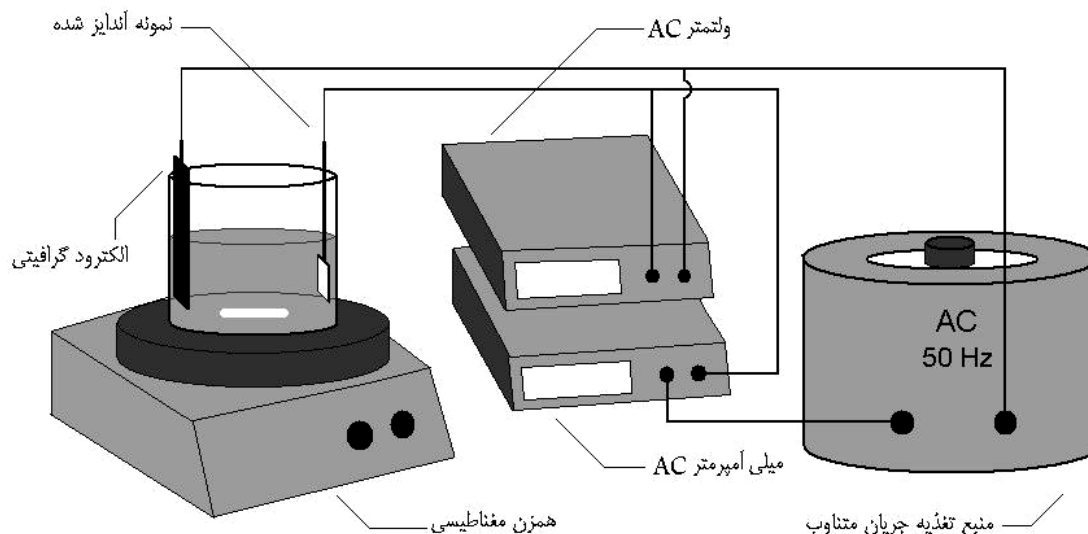
## ۲- روش تحقیق

ابتدا ورق آلومینیم بسیار خالص % ۹۹/۹۹ با ضخامت یک میلیمتر به ابعاد  $1 \times 2$  cm بریده شد. بعد از انجام چربی‌زدایی در استن، نمونه‌ها در کوره الکتریکی در دمای  $500^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت تحت اتمسفر گاز نیتروژن آنیل شدند و در کوره سرد شدند. در مرحله بعدی عملیات حک<sup>۹</sup> در محلول ۲۵ گرم بر لیتر کربنات سدیم در دمای  $80^\circ\text{C}$  به مدت یک دقیقه انجام شده و عملیات برآقی در محلول اسید نیتریک با نسبت حجمی یک به یک، به مدت ۲۰ تا ۳۰ ثانیه انجام شد و بعد از مرحله فوق، الکتروپولیش نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پتانسیو استات در محلول اتانول و اسید پرکلریک با نسبت حجمی ۴ : ۱ در دمای  $5^\circ\text{C}$ ، تلاطم بالا (همزن مکانیکی با دور ۲۵۰ RPM) و ولتاژ ۲۰V انجام شد. فرایند الکتروپولیش برای ایجاد یک سطح صاف در ابعاد نانومتری انجام می‌شود. روشهای دیگر پولیش، مثل روشهای مکانیکی قادر به ایجاد یک سطح صاف در ابعاد نانومتری نبوده و از طرفی با ایجاد تنشهای پسماند در سطح آلومینیم باعث بروز اختلال در ایجاد شبکه منظم حفرات در لایه اکسیدی می‌شوند [۲۵].

در این پروژه از روش آندایز دو مرحله‌ای برای ایجاد نانوقالب با حفرات منظم استفاده شد. ابتدا نمونه‌ها در محلول اسید فسفریک  $0.3\text{ M}$  تحت ولتاژ DC برابر با  $160\text{ V}$  در دمای  $2^\circ\text{C}$  به مدت چهار ساعت آندایز شدند. بعد از اتمام آندایز اولیه، اکسید زدایی در محلول اسید فسفریک  $6\% \text{ wt}$  و اسید کرومیک  $1/8\% \text{ wt}$  در دمای  $60^\circ\text{C}$  انجام شد. مدت عملیات اکسیدزدایی ۵ ساعت است. مشاهدات نشان می‌دهد که بعد از

این مرحله سطح آلومینیم کاملاً از اکسید زدوده شده ولی اسید به خود آلومینیم آسیبی نمی‌رساند. مرحله پایانی، انجام آندایز ثانویه است که در شرایطی مشابه با آندایز اول انجام می‌شود. مدت زمان آندایز ثانویه تعیین کننده ضخامت لایه اکسید نهایی و طول نانوحفرات تولید شده است. ضخامت لایه مانع رابطه مستقیمی با ولتاژ آندایز دارد [۲۶]. ضخامت به دست آمده در فرایند فوق در حد  $190\text{--}160\text{ nm}$  است که دارای مقاومت بالایی است. لذا برای انجام آبکاری و برقراری جریان باید ولتاژ بالایی اعمال کرد که این خود باعث ایجاد گرما در حین آبکاری و شکسته شدن لایه اکسید شده و در نتیجه فرایند رسوب الکتروشیمیایی مختل می‌شود. به همین دلیل، تا کنون از این ممبران برای رسوب نانوویار استفاده نشده است. برای جلوگیری از این پدیده و انجام یک آبکاری موفق می‌توان لایه مانع را تا یک ضخامت بهینه نازک کرد. نازک کردن لایه مانع طی یک فرایند الکتروشیمیایی اضافی در انتهای آندایز ثانویه انجام می‌شود. روش استفاده شده در این تحقیق شامل دو مرحله آندایز در جریانهای آندی ثابت  $0.42\text{ mA/cm}^2$  و  $0.08\text{ mA/cm}^2$  است. در طی این فرایند ضخامت لایه مانع و به تبع آن ولتاژ به تدریج کاهش می‌یابد. فرایند نازک سازی تا رسیدن ولتاژ به  $18\text{ V}$  ادامه می‌یابد.

آبکاری آلیاژ سه جزئی Ni-Fe-Co با استفاده از یک منبع تغذیه متناوب با ولتاژ  $13\text{ V}$  در حمام سولفاتی ساده حاوی  $100\text{ ml}$  محلول  $5\text{ gr/lit}$  سولفات آهن،  $5\text{ gr/lit}$  سولفات کبالت،  $110\text{ gr/lit}$  سولفات نیکل،  $40\text{ gr/lit}$  اسید بوریک، در دمای  $25^\circ\text{C}$ ،  $\text{pH}=3/5$  و تحت شرایط متلاطم (همزن مغناطیسی) انجام شد. تصویر شماتیکی از تجهیزات مورد استفاده برای انجام آبکاری در ممبران اکسیدی در شکل (۳) نشان داده شده است. مدت آبکاری تا زمان پر شدن حفرات از آلیاژ سه جزئی ادامه می‌یابد. لایه اکسید حاوی نانوویارها شکسته شده و سطح مقطع لایه اکسیدی برای مشاهده نانوویارها توسط میکروسکوپ SEM مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تحلیل عنصری نانوویارها توسط EDX انجام شد.

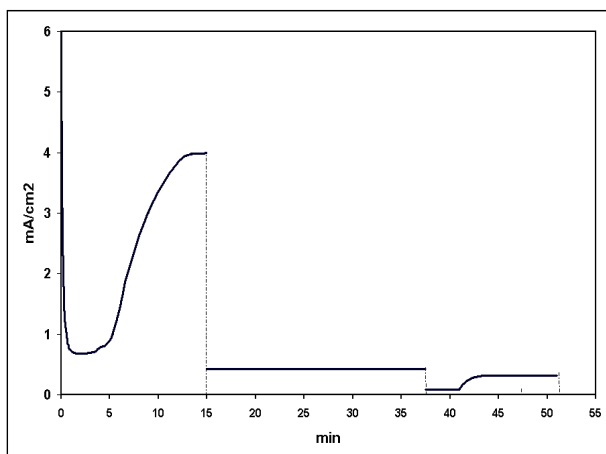


شکل ۳ - مدار بندی مورد استفاده برای رسوب نانوویرهای مغناطیسی در ممبران AAO

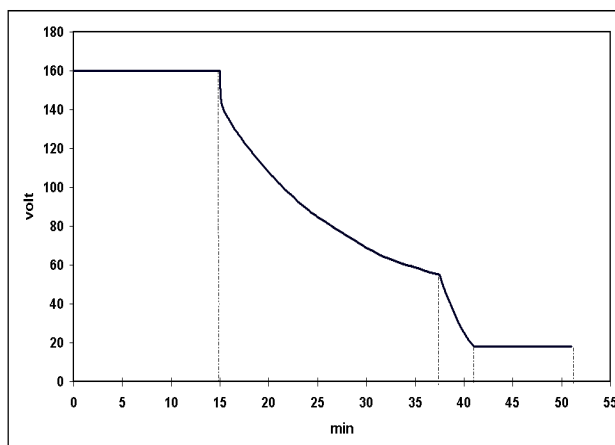
### ۳- نتایج و بحث

شکل (۴) نشان دهنده نحوه تغییرات دانسیته جریان و ولتاژ در حین انجام آندایز ثانویه در اسید فسفریک است. این نمودار با استفاده از میانگین نتایج سه آزمایش جداگانه رسم شده است. در مرحله اول آلومینیم به مدت ۱۵ دقیقه در ولتاژ  $160\text{ V}$  تحت آندایز قرار می‌گیرد. این مرحله به صورت یک خط پتانسیل ثابت در نمودار پتانسیل- زمان مشاهده می‌شود. افزایش ناگهانی ولتاژ از صفر به  $160\text{ V}$  باعث افزایش ناگهانی جریان شده ولی بلافاصله جریان به یک مقدار حداقل می‌رسد. در این مرحله رشد لایه مانع آغاز شده و ضخامت آن به یک مقدار حداکثر می‌رسد که این باعث رسیدن مقاومت مدار به یک مقدار بیشینه و افت جریان مدار به مقدار کمینه خود می‌شود. در مرحله بعد فرایند انحلال لایه مانع آغاز شده که این باعث نازک شدن لایه مانع و کاهش مقاومت مدار و افزایش جریان مدار می‌شود [۲۷]. بعد از اتمام این پانزده دقیقه دو مرحله نازک سازی بر روی لایه مانع انجام می‌شود که در نمودار جریان - زمان شکل (۴ - ب) به صورت دو خط گالوانواستات مشاهده می‌شوند. ولتاژ آندایز در طی این مراحل به تدریج افت کرده و بعد از رسیدن آن به  $18\text{ V}$ ، برای رساندن ضخامت لایه

مانع به مقدار تعادلی، یک مرحله آندایز در ولتاژ ثابت  $18\text{ V}$  انجام می‌شود. در طی این مرحله ضخامت لایه مانع در تمامی قسمتهای نمونه یکنواخت شده و به حدود  $20\text{ nm}$  می‌رسد [۲۵]. افزایش تدریجی جریان در این مرحله نشان دهنده انحلال بیشتر لایه مانع و رسیدن آن به یک مقدار حدی است. بعد از تکمیل مراحل ساخت و آماده سازی ممبرانهای AAO، مرحله آبکاری با ولتاژ AC انجام شد. بررسی منحنیهای تغییرات جریان - زمان اطلاعات مهمی در زمینه نحوه رسوب آلیاژ مغناطیسی در حفرات AAO را آشکار می‌کند. شکل (۵) نشان دهنده نحوه تغییرات جریان متناوب با زمان آبکاری است. این نمودار با استفاده از میانگین نتایج سه آزمایش جداگانه که توسط دستگاه ثبات به دست آمده رسم شده است. رفتار منحنیهای دانسیته جریان- زمان را می‌توان به این صورت تفسیر کرد که در مرحله A با اعمال ولتاژ متناوب، جوانه زنی آلیاژ مغناطیسی در ته حفرات آغاز می‌شود. جوانه زنی و رشد جزئی فاز فلزی باعث کاهش سریع غلظت یونهای موجود در محلول نزدیک به سطح می‌شود و از آنجایی که یونهای حمام آبکاری باید از طریق حفرات دیفوزیون کرده و خود را به فصل مشترک رسوب - الکترولیت برسانند، لذا در این مرحله فرایند رسوب

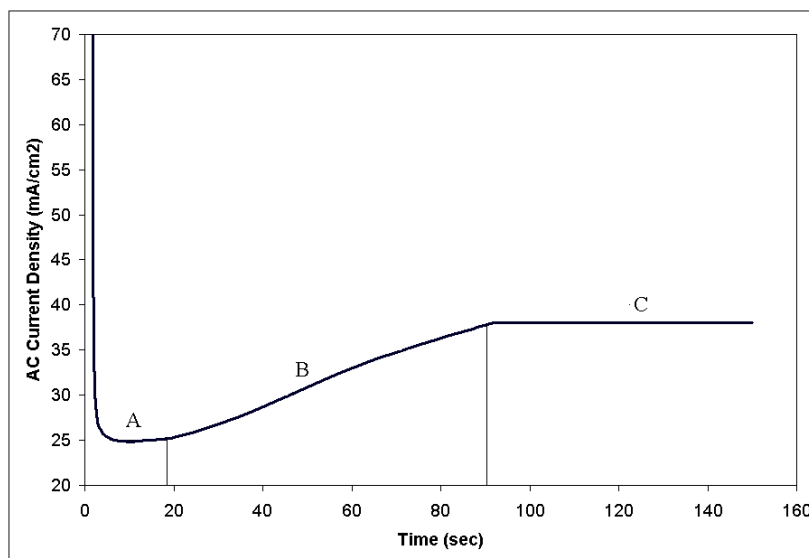


ب



الف

شکل ۴ - مراحل آندایز ثانویه و نحوه الف- تغییر ولتاژ و ب- جریان در اسید فسفریک ۰/۳ M در دمای ۲۰C



شکل ۵- نحوه تغییرات جریان متناوب بر حسب زمان در طی آبکاری در ولتاژ ۱۳ V

فلزی پر شده باشند و سطح رسوب در تماس با الکترولیت آزاد متلاطم قرار گرفته باشد. در این حالت لایه دیفوزیونی بسیار نازکتر از مرحله A بوده و سرعت یون رسانی به سطح زیاد می شود. دلیل دیگر می تواند ناشی از افزایش مساحت فصل مشترک رسوب - الکترولیت باشد. در صورتی که مساحت سطح احیا افزایش یابد تعداد یونهایی که در هر لحظه در این سطح احیا می شوند افزایش یافته و جریان آبکاری افزایش

تحت کنترل دیفوزیون قرار گرفته و در نتیجه جریان به مقدار کمینه ای افت می کند. در نهایت مرحله A را می توان مرحله جوانه زنی و رشد رسوب مغناطیسی در ته حفرات دانست. در مرحله B دانسیته جریان به صورت ناگهانی شروع به افزایش می کند. این پدیده نشان می دهد که تعداد یونهای احیا شونده در واحد سطح ممبران در حال افزایش است. این پدیده به دو طریق می تواند رخ دهد: یکی اینکه حفره ها از رسوب

می‌یابد. این فقط هنگامی می‌تواند رخ دهد که حفرات توسط آلیاژ آبکاری شده پر شوند و سپس رسوب به صورت افقی در سطح ممبران شروع به رشدند.

از این بحث می‌توان نتیجه گرفت که در مرحله B حفرات در آستانه پر شدن قرار دارند و رشد فلز آبکاری شده به خارج از حفرات رخ می‌دهد. شیب خط در مرحله B نشان دهنده تدریجی بودن این مرحله بوده و نشان دهنده این موضوع است که تمامی حفرات دقیقاً در یک زمان پر نمی‌شوند. می‌توان فرض کرد که اولین حفرات در ابتدای مرحله B به سطح رسیده و با گذشت زمان به تدریج کل سطح ممبران از رسوب پوشیده می‌شود.

در مرحله C جریان مدار آبکاری در یک مقدار ثابت باقی مانده و تغییرات قابل توجهی در آن مشاهده نمی‌شود. می‌توان این پدیده را به این صورت توجیه کرد که با تکمیل پوشیده شدن سطح ممبران در مرحله B، سطح احیای یونها از داخل حفرات به طور کامل به خارج از آن منتقل شده و با گذشت زمان تنها ضخامت لایه رسوب کرده در سطح خارجی ممبران افزایش می‌یابد. در این مرحله به علت اشباع بودن محلول از یونهای نیکل، کبالت و آهن، کنترل دیفوزیونی از بین رفته و مقاومت اهمی مدار اصلیتزین پارامتر کنترل کننده در فرایند آبکاری می‌شود. بیشترین مقاومت در مدار مربوط به لایه مانع ته حفرات است. شکل (۶) نشان دهنده تغییرات ظاهری سطح ممبران با ادامه یافتن فرایند رسوب است. پر شدن تدریجی حفرات در مرحله A و خروج آن از حفرات بعد از پایان مرحله B مشهود است.

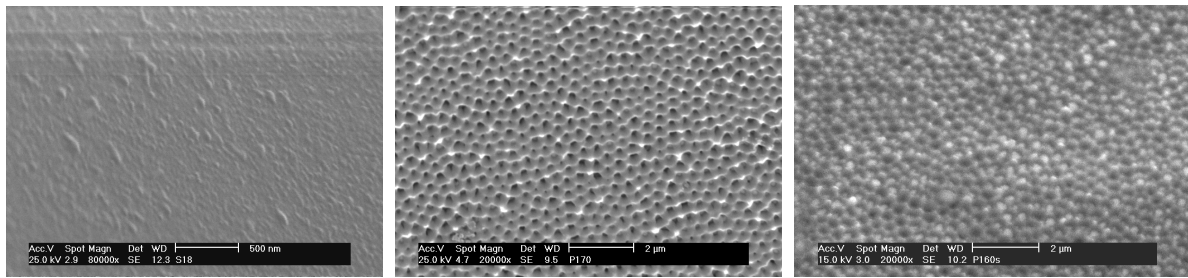
مطالعه نمودارهای جریان - زمان در حین آبکاری ابزار بسیار جالبی برای پیش‌بینی لحظه اتمام پر شدن حفرات محسوب می‌شود. در صورتی که با ادامه آبکاری سطح ممبران توسط رسوب آلیاژی پوشیده شود فرصت مطالعه میکروسکوپی نانووایرها از دست رفته و نانووایرها زیر این لایه سطحی قرار می‌گیرند که به هیچ وجه مطلوب نیست. برای جلوگیری از این پدیده می‌توان در حین انجام آبکاری، جریان مدار را کنترل کرد

و در مرحله B جریان مدار را قطع کرد تا از رشد بیشتر آنها جلوگیری شود.

مقطع شکست این ممبران در شکل (۷) در بزرگنمایی ۴۰۰۰۰ برابر نشان داده شده است. آلیاژ Ni-Fe-Co حفرات را در عرض و ارتفاع به خوبی پر کرده است. طول نانووایرهای ایجاد شده در حد  $1/1 \mu\text{m}$  است. در قسمت پایینی نانووایرها شکل (۷) ساختار جدیدی مشاهده می‌شود. این ساختار به صورت واضحتری در شکل (۸) نشان داده شده است. در قسمت تحتانی ممبرانهای تولید شده یک ساختار ریشه مانند شکل گرفته است. ریشه‌های مورد بحث در قسمت‌های بالاتر دارای قطر بیشتر و شاخه‌های کمتر و در قسمت‌های پایتتر دارای شاخه‌های باریکتر و پر تعدادتری‌اند.

دلیل ایجاد این ساختار را می‌توان بر پایه نظریه اُسلویان [۲۷] برای آندایز دو مرحله‌ای به این صورت بیان کرده که قطر متوسط داخلی حفرات، قطر سلولهای لایه آندایز و ضخامت لایه مانع هر سه تابع مستقیمی از ولتاژند. وقتی که در مرحله پایانی آندایز ثانویه نمونه تحت آندایز در جریان ثابت قرار می‌گیرد، ولتاژ به تدریج از ۱۶۰ V به ۱۸ V ولت کاهش می‌یابد. بدین ترتیب با کاهش ضخامت لایه مانع، اندازه سلول تعادلی نیز کاهش یافته و در نتیجه در لایه مانع در ته حفرات، حفرات کوچکتری جوانه می‌زنند. این مطلب به صورت واضحتری در شکل (۹) نشان داده شده است. نازکتر شدن لایه مانع همراه با کاهش بیشتر ولتاژ و منجر به کوچکتر شدن اندازه سلولها و کاهش فاصله مرکز حفرات می‌شود. به همین دلیل است که هر چه به قسمت‌های پایتتر نانووایر نزدیکتر می‌شویم تعداد شاخه‌ها بیشتر و قطر آنها کمتر است.

شکل (۱۰) نشان دهنده تحلیل کل عناصر ممبران AAO، حاوی نانووایرهای Ni-Fe-Co است. همان گونه که مشاهده می‌شود ناخالصی فسفر در این ممبران دیده می‌شود که دلیل آن استفاده از اسید فسفریک برای انجام آندایز است. نفوذ یون فسفات در حین آندایزینگ باعث وارد شدن فسفر به ممبران می‌شود.

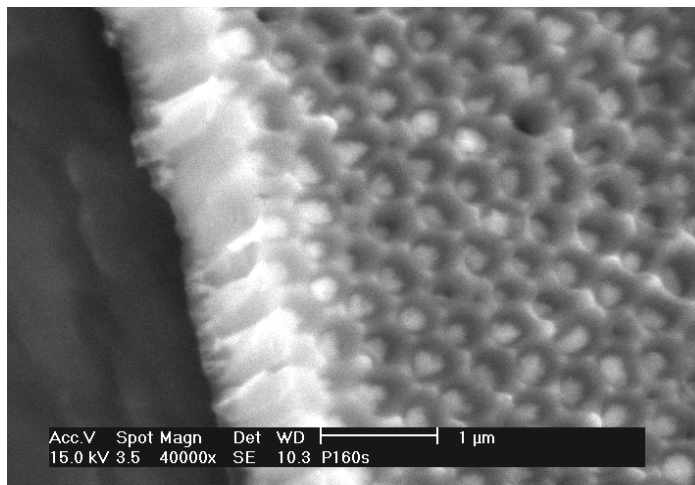


ج

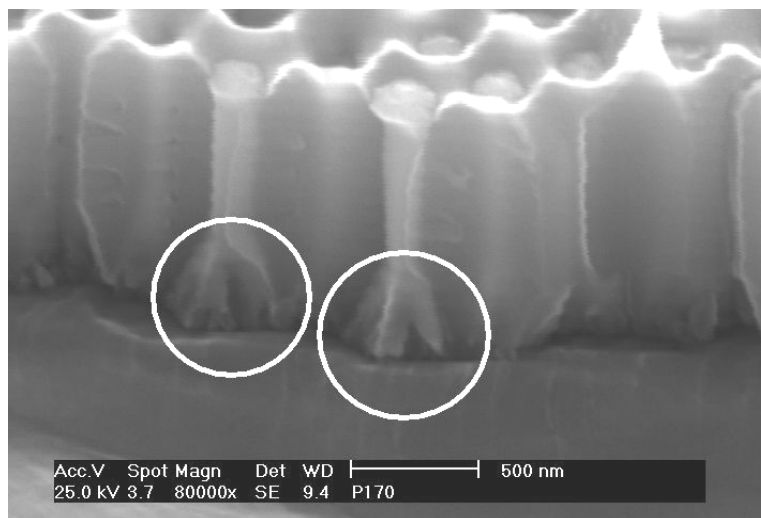
ب

الف

شکل ۶- تصویر سطح ممبران AAO که تحت آبکاری آلیاژی قرار گرفته است الف- ۲۰ ثانیه ب- ۸۰ ثانیه ج- ۱۲۰ ثانیه

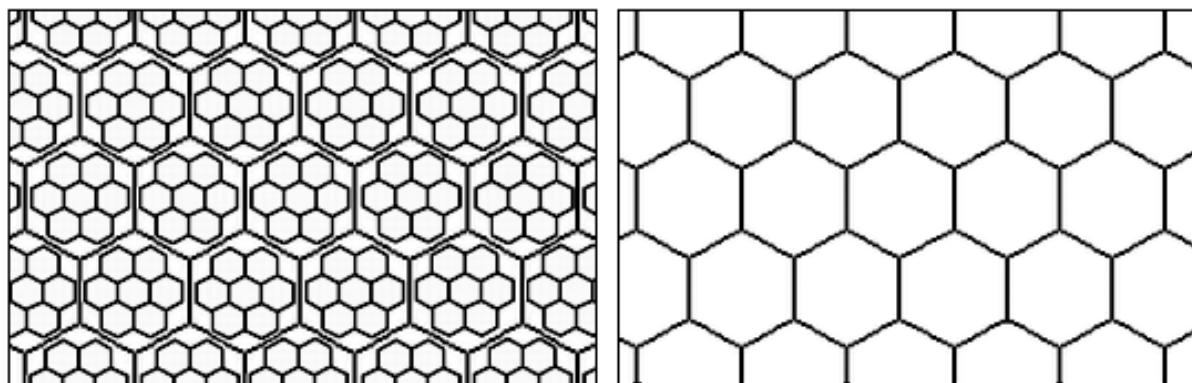


شکل ۷- تصویر سطح و مقطع شکست لایه آندایز تولید شده و آبکاری شده به مدت ۲۰ s. نانوویبرهای به طول  $1/1 \mu\text{m}$  در مقطع شکست دیده می‌شوند

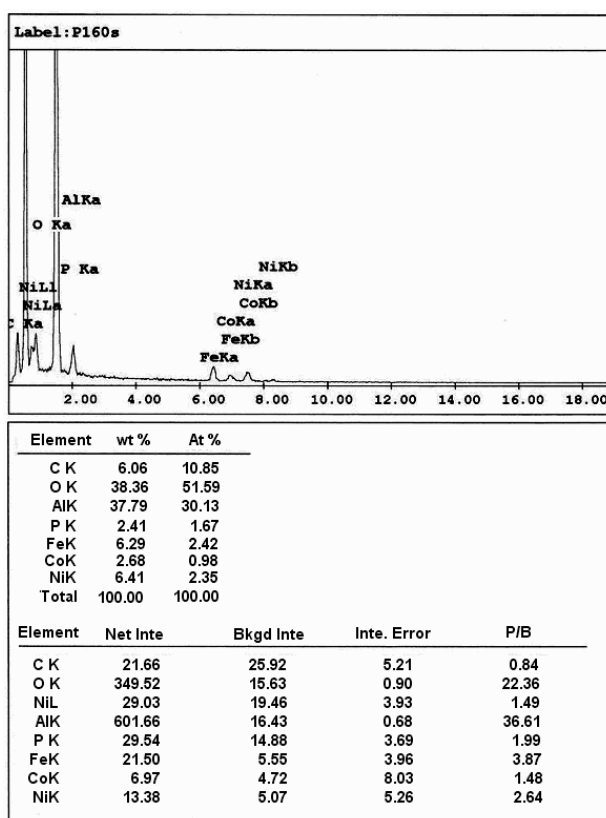


شکل ۸ - تصویر نانوویبرهای رشد داده شده در سطح شکست ممبران، ساختار ریشه‌ای به وضوح در این ممبران قابل مشاهده است





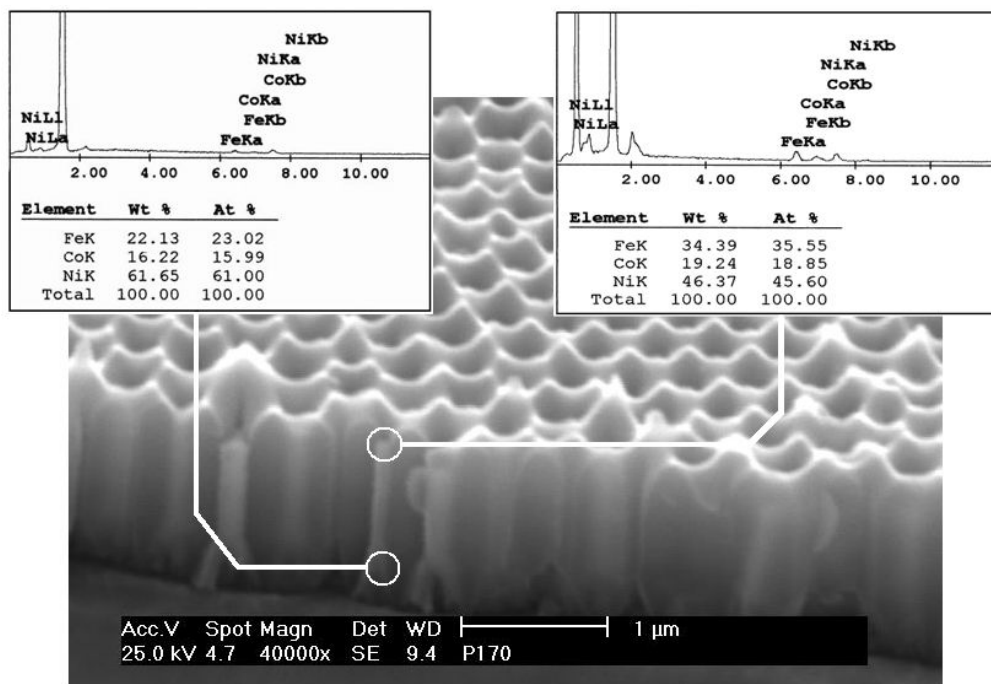
شکل ۹ - شمایی از نحوه ایجاد ساختار ریشه ای شکل در ته حفرات لایه آندایز، الف- ساختار سلولی هگزاگونال  
 ب- جوانه زنی ساختار با اندازه سلول کوچکتر در ته حفرات



شکل ۱۰ - تحلیل EDX عناصر موجود در ممبران AAO همراه با نانووایرهای آلیاژی

می‌شود. در صد اتمی آهن در نانووایر بین ۲۳/۲ تا ۳۵/۵ تغییر است که حدود هفت برابر در صد یونی آهن در حمام آبکاری است که این نشان دهنده پدیده رسوب غیر عادی در این فرایند است. در مورد عنصر Co نیز رفتار مشابهی مشاهده

شکل (۱۱) نشان دهنده تحلیل EDX سه عنصر Fe، Co و Ni در نانووایرهای آلیاژی رسوب داده شده در ممبران AAO است. در این تصویر تحلیل عنصری نانووایر در دو انتهای بالایی و تحتانی آن به دست آمد که نتایج تحلیل در تصویر مشاهده



شکل ۱۱ - تصویر ممبران AAO و نانووایرهای Ni-Fe-Co: نتایج تحلیل در قسمت فوقانی و تحتانی برای یک تک نانووایر نشان داده شده است

وجود پلاریزاسیون غلظتی در طی فرایند رسوب این یونهاست.

#### ۴- نتیجه گیری

در مورد ایجاد نانووایر در ممبران AAO تولید شده از آندایز در اسید فسفریک، امکان رسوب الکتروشیمیایی بدون انجام نازک سازی لایه مانع وجود ندارد. نمودارهای تغییر جریان آبکاری برای ممبرانهای مختلف از سه قسمت مشترک تشکیل شده که به ترتیب نشان دهنده سه مرحله جوانه زنی و رشد داخل حفره‌ای، مرحله گذرای خروج نانووایرها از داخل نانوحفرات و مرحله رشد لایه رسوبی در سطح خارجی ممبران است. نانووایرهای مشاهده شده در تصاویر SEM استوانه‌ای و کم نقص به نظر می‌رسند که نشان دهنده مکانیزم رشد لایه‌ای در داخل حفرات بوده و رشد دندردیتی رخ نداده است. لذا انجام آبکاری در ۱۳ V برای ممبران مذکور مناسب است. دلیل ایجاد ساختار ریشه مانند در قسمت تحتانی نانووایر را می‌توان به علت انجام مرحله نازک سازی دو مرحله‌ای لایه مانع و تغییرات

می‌شود ولی همان طور که انتظار می‌رود پدیده رسوب غیر عادی در مورد این عنصر کمتر است. در صد اتمی Co در آلیاژ بین ۱۶/۲ تا ۱۹/۲ است که حدود چهار برابر غلظت یونی کبالت در حمام آبکاری است. نکته مهمی که در تحلیلها نمایان است این است که غلظت یونهای آهن و کبالت در قسمت فوقانی نانووایر بیشتر از نقاط تحتانی است. دلیل این پدیده را می‌توان به این صورت بیان کرد که در مراحل اولیه آبکاری سطح رسوب در قسمتهای پایینی حفره قرار داشته و به علت کند بودن انتقال جرم یونهای کبالت و آهن نسبت به یون نیکل، این دو یون توانایی رقابت کمتری در مقابل یون نیکل برای رساندن خود به سطح احیا دارند ولی با رشد نانووایر و نزدیک شدن آن به سطح خارجی ممبران، طول کانال دیفوزیونی کاهش یافته و یونهای کبالت و آهن خود را با سرعت بیشتری به سطح احیا رسانده، لذا در صد این عناصر در قسمتهای فوقانی نانووایر افزایش می‌یابد. کند بودن انتقال جرم یونهای آهن و کبالت ناشی از غلظت کمتر آنها در حمام آبکاری نسبت به نیکل و

گرادیان غلظت از پایین به بالای نانووایر مشاهده می‌شود که ناشی از اختلاف سرعت انتقال جرم یون عناصر سازنده آن نانووایر در حمام آبکاری است که آن خود ناشی از وجود پلاریزاسیون غلظتی بیشتر در فرایند رسوب یونهای نیکل و کبالت نسبت به یون آهن است.

ولتاژ در پایان آندایز نسبت داد. آبکاری آلیاژی Ni-Fe-Co با آبکاری AC دارای خصوصیات رسوب غیر عادی است، به این صورت که همواره غلظت اتمی آهن و کبالت بیشتر از درصد یونی این عناصر در محلول است. در صورتی که غلظت در یک نانووایر آلیاژی به تنهایی بررسی شود یک

## واژه نامه

- |              |                                |                          |
|--------------|--------------------------------|--------------------------|
| 1. thin film | 4. nano tube                   | 7. anodic aluminum oxide |
| 2. nanowire  | 5. aspect ratio                | 8. barrier layer         |
| 3. nano dot  | 6. track etched poly carbonate | 9. etch                  |

## مراجع

- Munford, M., Sartorelli, M, Seligman, L., and Pasaa, A., "Morphology and Magnetic Properties of Co Thin Films Electrodeposited on Si," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 149, PP. C274-C279, 2002.
- Yang, S., Zhu, H., Yu, D., Jin, Z., Tang, S., and Du, Y., "Preparation and Magnetic Property of Fe Nanowire Array," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 222, PP. 97-100, 2000.
- Schwarzacher, W., Kasyutich, O., Evans, P., Darbyshire, M., and Yi, G., "Metal Nano-Structures Prepared by Template Electrodeposition," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 198, PP. 185-190, 1999.
- Jung, J., Kobayashi, H., Bommel, K., Shinkai, S., and Shimizu T., "Creation of Novel Helical Ribbon and Double-Layered Nanotube TiO<sub>2</sub> Structures Using an Organogel Template," *Chem. Mater.*, Vol. 14, PP. 1445-1447, 2002.
- Ooka, Y., Ono, T., Miyajima, H., "Conductance Quantization in Ferromagnetic Ni Nanowire," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 226, PP. 1848-1849, 2001.
- Routkevitch, D., Haslet, T., Ryan, L., Bigioni, T., Douketis, C., and Moskovits, M., "Synthesis and Resonance Raman Spectroscopy of CdS Nano-Wire Arrays," *Chem. Phys.*, Vol. 210, PP. 243-352, 1996.
- Pokropivny, V., "Composite on Base of 2D Nanotubular Lattice as Ideal high-T Superconductor," *Physica*, Vol. C 351, PP. 71-77, 2000.
- Qin, D., Lu, M., and Li, H., "Magnetic Force Microscopy of Magnetic Domain Structure in Highly Ordered Co Nanowire Arrays," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 350, PP. 51-56, 2001.
- Shi, G., Mo, C., Cai, W., and Zhang, L., "Photoluminescence of ZnO Nanoparticles in Alumina Membrane With Ordered Pore Arrays," *Solid State Comm.*, Vol. 115, PP. 253-256, 2000.
- Nielsch, K., Hertel, R., Wehrspohn, R., Barthel, J., Kirschner, J., Gosele, U., Fischer, S., and Kronmüller, H., "Switching Behavior of Single Nanowires Inside Dense Nickel Nanowire Arrays," *IEEE Transaction on Magnetics*, Vol. 38, No. 5, PP. 2571 - 2573, 2002.
- Blondel, A., Meier, J., Doudin, B., and Ansermet, J., "Giant Magnetoresistance of Nanowires of Multilayers," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 65, No. 23, PP. 3019-3021, 1994.
- Piroux, L., Dubois, S., Duvail, J., Ounadjela, K., and Fert, A., "Array of Nanowires of Magnetic Metals and Multilayers: Perpendicular GMR and Magnetic Properties," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 175, PP. 127-136, 1997.
- Lazzari, J., "Single Pole, Single Turn, probe GMR Head and Micro-Actuator for High-Density Perpendicular Recording," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 235, PP. 362-367, 2001.
- Gao, T., Meng, G.W., and Zhang, J., Wang, Y.W., Liang, C.H., Fan, J.C., Zhang, L.D., "Template Synthesis of Single-Crystal Cu Nanowire Arrays by Electrodeposition," *Appl. Phys.*, Vol. A 73, PP. 251-254, 2001.
- Kazadi, A., Bantua, M, and Rivas, J., "Structure and Magnetic Properties of Electrodeposited Cobalt Nanowires," *Journal of Appl. Phys.*, Vol. 89, No. 615, PP. 3393-3397, 2001.
- Ferain, V., and Legras, R., "Efficient Production of Nanoporous Particle Track Etched Membranes with Controlled Properties," *Radiation Measurements*, Vol. 34, PP. 585-588, 2001.
- Khan, H., Loebich, O., and Rauscher, G., "Crystallographic and Magnetic Investigations of Cobalt Columns Electrodeposited in the Pores of Anodic Alumina," *Thin Solid Films*, Vol. 275, PP. 207-209, 1996.

18. Holland, E., Li, Y., Abbott, P., and Wilshaw, P., "Large Area Gridded Field Emitter Arrays Using Anodised Aluminium," *Displays*, Vol. 21, PP. 99-104, 2000.
19. Sui, Y., Cui, B., Martinez, L., Perez, R., and Sellmyer, D., "Pore Structure, Barrier Layer Topography and Matrix Alumina Structure of Porous Anodic Alumina Film," *Thin Solid Films*, Vol. 406, PP. 64-69, 2002.
20. Masuda, H., Yada, K., and Osaka, A., "Self-Ordering of Cell Configuration of Anodic Porous Alumina with Large-Size Pores in Phosphoric Acid Solution," *Jpn. Journal of Appl. Phys.*, Vol. 37, PP. L1340-L1342, 1998.
۲۱. قربانی، م. و ساعدی، ا. م.، "ارزیابی نظم در ساختار نانوسلولی اکسید آلومینیم، تولید شده با مکانیزم خود نظم ده" هفتمین کنگره سالانه مهندسی متالورژی ایران، دانشگاه شریف، ص ۶۱ - ۷۵، مهر ۱۳۸۲
22. Paulus, P., Luis, F., KroK, M., Schmid, G., and Jongh, L., "Low-Temperature Study of the Magnetization Reversal and Magnetic Anisotropy of Fe, Ni, and Co Nanowires," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 224, PP. 180-196, 2001
23. Yin, A., Li, J., Jian, W., Bennett, A., and Xua, J., "Fabrication of Highly Ordered Metallic Nanowire Arrays by Electrodeposition," *Appl. Phys. Letter*, Vol. 79, No. 7, , PP. 1039- 1039, August 2001.
24. Nielsch, K., Muler, F., Li, A., and Gosele, U., "Uniform Nickel Deposition into Ordered Alumina Pores by Pulsed Electrodeposition," *Adv. Mater*, 2000, Vol.12, No. 8, PP.582- 586
25. Jessensky, O., Muller, F., Gosele, U. "Self-Organized Formation of Hexagonal Pore Arrays in Anodic Alumina," *Appl. Phys. Letters*, Vol. 72, No. 10, PP. 1173-1175, March 1998.
26. Metzger, R., Kononov, V., Sun, M., Xu, T., Zangari, G., Xu, B., Benakli, M., and Doyle, W., "Magnetic Nanowires in Hexagonally Ordered Pores of Alumina," *IEEE Transaction on Magnetics*, Vol. 36, No. 1, PP. 30-35, Jan 2000.
27. O'Sullivan, J. P., and Wood, G. C., "The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium," *Proc. Roy. Soc. Lond.*, Vol. A. 317, PP. 511-543, 1970.