

# خواص ساختاری و مغناطیسی نانوسیم‌های کبالت تهیه شده با روش انباشت الکتروشیمیایی با استفاده از قالب آلومینا

مهدی گلی مقدم، محمد ابراهیم قاضی\*، مرتضی ایزدی فرد؛

دانشگاه صنعتی شاهرود، دانشکده فیزیک

پذیرش: ۹۷/۸/۲۱

دریافت: ۹۶/۸/۲۰

## چکیده

در این کار، نانوسیم‌های کبالت با قطر در حدود ۴۳ نانومتر به کمک تکنیک الکتروانباشت بر روی قالب آلومینیوم متخلخل به روش انباشت گالوانواستاتیک ساخته شدند. قالب آلومینیوم متخلخل از طریق آنودایز چندمرحله‌ای ورقه آلومینیومی خالص ساخته شد. خواص ساختاری و ریخت شناسی سطح نانوسیم‌های تهیه شده با اندازه‌گیری طیف پراش اشعه X و تصاویر ثبت شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مطالعه شد. نتایج نشان داد که نانو سیم‌ها در راستای (۰۰۲) ساختار شش گوشه رشد می‌کنند و نانو سیم‌ها دارای طول تقریبی  $45 \mu\text{m}$  هستند. منحنی‌های پسماند مغناطیسی نمونه در دو راستای میدان مغناطیسی عمود و موازی محور نانو سیم‌ها با استفاده از یک دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) در دمای اتاق ثبت شد. این بررسی نشان داد که نانوسیم‌های کبالت رفتار فرومغناطیسی را در دمای اتاق نشان می‌دهند و وقتی که میدان مغناطیسی عمود بر راستای نانوسیم‌ها اعمال می‌شود، نمونه دارای میدان وادارندگی بزرگ‌تری در مقایسه با زمانی است که میدان مغناطیسی موازی نانوسیم‌ها اعمال می‌شود.

واژه‌گان کلیدی: نانوسیم کبالت، الکتروانباشت، خواص مغناطیسی

## مقدمه

در سال‌های اخیر، ساخت مواد مغناطیسی که دارای ساختارهای یک‌بعدی همچون نانوسیم‌ها، نانومیله‌ها و نانولوله‌ها باشند به طور فزاینده مورد توجه محققین قرار گرفته است [۱]. این نانوساختارهای یک‌بعدی به شکل آرایه‌ای از نانوسیم‌ها و با قطری در محدوده نانومتر و طولی بیش از میکرومتر ایجاد می‌شوند [۲]. تلاش‌های فراوانی در ساخت آرایه‌های منظم یک‌بعدی به کمک روش‌های متفاوت فیزیکی و شیمیایی انجام گرفته است. روش‌هایی همچون استفاده از پرتوالکترونی یا روش لیتوگرافی، پرتوافکنی با یون‌های سنگین، لیزر، روش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی مثل گرما آبی و از روش‌های تجمع خود به خودی که برای ساخت غشاءهای قالب‌ها به کار می‌رود، نیز می‌توان استفاده کرد. انباشت به روش الکتروشیمیایی به کمک قالب آنودیک اکسید آلومینیوم (AAO) به دلیل سهولت و عدم احتیاج به ابزارهای گران قیمت، نرخ رشد بسیار بالا، کنترل سطح قالب با تغییر شرایط ساخت قالب [۳، ۱]، رشد هم‌زمان دو یا چند عنصر [۴]، بسیار مورد استفاده قرار گرفته است. در حالت کلی قالب‌ها برای کنترل اندازه و ابعاد مواد سنتز شده و

\* نویسنده‌گان: mghazi@shahroodut.ac.ir

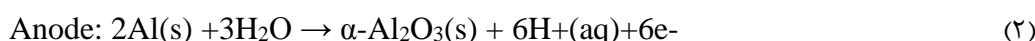
مورفولوژی سطح به کار گرفته می‌شوند. قالب‌ها به دو صورت قالب‌های پلی‌کربناتی و قالب‌های اکسید آلومینیوم آنودایز شده تقسیم می‌شوند. از جمله کاربردهای این لایه‌های آندیک آلومینای متخلخل می‌توان به رشد نانولوله‌ها، نانو نقطه‌ها، نانوسیم‌ها و نانومیله‌ها و همچنین ساختن سیستم‌های میکروالکتروشیمیایی اشاره کرد [۵]. در ساخت قالب‌های با تخلخل بسیار بالا می‌توان از پیش الگوی راهنما (شابلون) و آنودایز خود نظم یافته در محلول‌های اسیدی استفاده کرد [۶]. این قالب‌ها دارای کانال‌های استوانه‌ای با عمق تقریباً یکسان هستند که می‌توانند با نظم و چگالی بالا در کنار یکدیگر قرار گیرند. برخلاف قالب‌های پلی‌کربناتی که کانال‌ها کمی نسبت به سطح مایل هستند، در قالب‌های آنودیک اکسید آلومینیوم کانال‌ها همدیگر را قطع نمی‌کنند [۳،۱]. ساخت نانوساختارهای یک‌بعدی همچون نانوسیم‌ها به روش الکتروانباشت شامل سه مرحله کلی است: اول ساخت قالب متخلخل به عنوان بستر و چهارچوبی مناسب جهت انباشت نانوسیم‌ها، دوم رشد نانو سیم‌ها در راستای حفره‌های قالب و سوم حذف قالب و جداسازی نانوسیم‌ها از آن است. خواص نانوسیم‌ها مستقیماً به ویژگی‌های سطح قالب همچون توزیع اندازه حفره‌ها، چگالی حفره‌ها و زبری سطح نانوحفره‌ها وابسته است [۶]، لذا برای کنترل ویژگی‌های نانوسیم‌ها باید به پارامترهایی که در شکل‌گیری و بهینه‌سازی قطر حفره‌ها و ضخامت قالب (AAO) تأثیرگذار هستند، توجه نماییم. این ویژگی‌ها را می‌توان با تغییر شرایط آنودایز همچون نوع الکترولیت، ولتاژ و زمان آنودایز کنترل نمود [۷]. قالب‌های اکسید آلومینیوم متخلخل را می‌توان در محلول‌های اسیدی همچون اسید سولفوریک، اسید فسفوریک و اسید اگزالیگ تهیه کرد [۳].

قالب متخلخل آماده شده شامل فلز آنودایز نشده، لایه سدی (لایه دی‌الکتریک بسیار نازک)، لایه متخلخل، و حفره‌ها است [۸]. نوع و ماهیت الکترولیت استفاده شده در فرآیند آنودایز، تعیین‌کننده نوع رشد لایه اکسید روی سطح فلز است. ضخامت لایه سدی را می‌توان در محلول‌های اسیدی مثل اسید فسفوریک و اعمال پتانسیل در فرآیند آنودایز کردن کاهش داد [۹،۲]. لایه اکسید سدی ایجاد شده در ولتاژهای بالا یک مانع مهم برای انباشت الکتروشیمیایی به شمار می‌آید.

نانوسیم‌های مغناطیسی چون کبالت، نیکل، آهن و آلیاژهای آن‌ها آهن-نیکل، کبالت-آهن را می‌توان با روش الکتروانباشت و تجمع خود به خودی بر روی قالب اکسید آلومینیوم آنودیک ساخت [۱۱، ۱۰، ۴، ۲]. خواص مغناطیسی آرایه‌های نانوسیم‌های کبالت همچون نیروی وادارندگی، مغناطش اشباع و مغناطش باقی‌مانده به پیکربندی نانوسیم‌ها و قطر نانوسیم‌ها بستگی دارد. این ویژگی نانوسیم‌ها را می‌توان با تغییر عوامل تأثیرگذار در ساخت قالب AAO همچون پتانسیل فرآیند اکسیداسیون و pH به راحتی کنترل کرد. از جمله کاربردهای چنین آرایه‌های نظم‌دار مغناطیسی با ابعاد پایین می‌توان به کاربرد در ثبت مغناطیسی با چگالی بسیار بالا، سنجش‌های بیولوژیکی، سنسورهای میدانی، سنسورهای شیمیایی، ابزارهای منطقی و دیگر ابزارهای الکترونیکی و اپتیکی اشاره کرد [۷، ۶، ۱۲].

## بخش تجربی

برای ساخت قالب از ورقه آلومینیوم با ضخامت  $0.3\text{mm}$  و خلوص بالای  $98\%$  استفاده شد. ابتدا برای از بین بردن ناهمواری‌های سطح و چربی‌زدایی ورقه آلومینیوم در دمای اتاق در محلول سود (NaOH) برای مدت  $60$  ثانیه قرار گرفت و سپس نمونه به مدت  $60$  ثانیه در محلول یک مولار اسیدنیتریک ( $\text{HNO}_3$ ) قرار گرفت. انداز اولیه ورقه آلومینیوم در محلول اسیدسولفوریک  $10\%$  و تحت ولتاژ  $25$  ولت DC در دمای  $12^\circ\text{C}$  برای  $6$  دقیقه انجام گرفت. واکنش‌های شیمیایی ایجاد شده روی سطح ورقه مطابق روابط ۲ و ۳ خواهد بود [۱۳]:



برای از بین بردن لایه اکسید سطحی ایجاد شده، از محلول اسید فسفریک  $1\%$  در دمای محیط برای  $20\text{min}$  استفاده شد. لازم به ذکر است که این محلول تنها لایه اکسید ایجاد شده در سطح بیرونی آلومینیوم را از بین خواهد برد و به زیرلایه آلومینیومی آسیبی نمی‌رساند. دومین مرحله اندازه‌گیری برای مدت  $2$  ساعت مشابه شرایط مرحله اول انجام گرفت. برای حذف لایه اکسید ایجاد شده در این مرحله، ورقه مجدداً در محلول  $1\%$  اسیدفسفریک برای  $6\text{min}$  در دمای محیط قرار گرفت و مجدداً برای  $8\text{min}$  برای سومین بار تحت شرایط ذکر شده مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. ضخامت لایه سدی توسط فرایند نازک‌کاری در محلول اسید فسفریک و کاهش پتانسیل سومین مرحله اندازه‌گیری قابل کاهش است. سطح قالب آلومینیوم برای الکتروانباشت برابر  $1\text{cm}^2$  انتخاب شد. برای انباشت نانوسیم‌های کبالت، از محلول انباشت شامل  $100\text{ml}$  آب مقطر سه بار یونیزه شده و  $4\text{gr}$  سولفات کبالت هفت آبه ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) و  $0.4\text{gr}$  اسید بوریک  $\text{H}_3\text{BO}_3$  با  $\text{pH}=4/2$  در دمای  $21^\circ\text{C}$  استفاده شد. نمونه‌ها در شرایط دوالکترودی، گالوانواستاتیک و تحت جریان ثابت  $1\text{mA/cm}^2$  برای مدت زمان  $2\text{h}$  الکتروانباشت شدند. از گرافیت نیز به عنوان الکتروود شماره‌دهنده استفاده شد. سپس بعد از انباشت، قالب حذف و نانوسیم‌ها به روش چرخشی بر روی زیر لایه شیشه انباشت شد.

مورفولوژی سطح قالب متخلخل و نانوسیم‌های کبالت توسط میکروسکوب الکترونی روبشی گسیل میدان FESEM Hitachi S.3107 بررسی شد. خواص ساختاری آرایه‌های نانوسیم‌های کبالت با دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD مدل XMD300) بررسی و از مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (مدل VSM7400 Lake Shore) برای اندازه‌گیری و دستیابی به خواص مغناطیسی آرایه‌های نانوسیم‌های کبالت استفاده شده است.

## نتایج و بحث

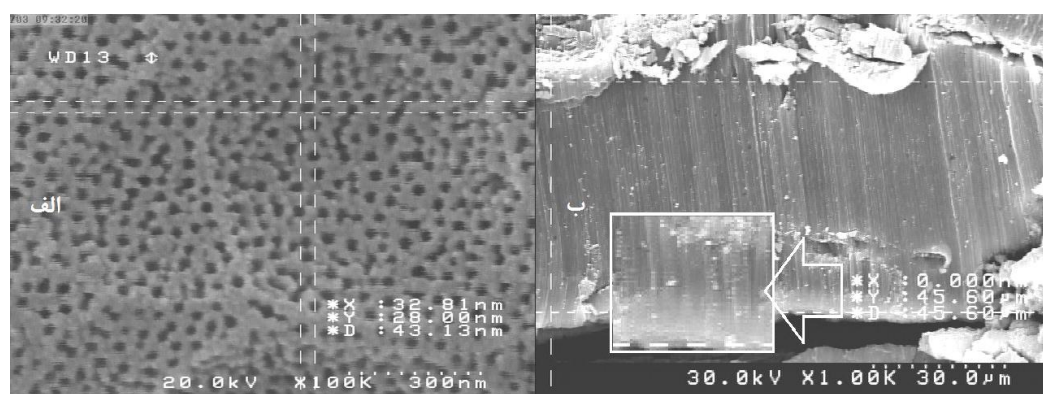
در جدول ۱ مقادیر جریان و مقاومت الکتریکی قالب در فرایند آنودایز در ولتاژ  $25$  ولت آورده شده است. در آنودایز اول مشاهده می‌شود که جریان عبوری از نمونه کاهش و مقاومت الکتریکی افزایش یافته است. در آنودایز دوم که

جریان برای مدت زمان های ۳۰ دقیقه ای اعمال شد، مشاهده شد که جریان در طول فرایند به شدت کاهش یافته و مقاومت افزایش می یابد که ناشی از افزایش ضخامت لایه سدی است.

جدول ۱: مقادیر جریان و مقاومت الکتریکی قالب در فرایند آنودایز کردن

زمان (min)	شروع	۶	۳۶	۶۶	۹۶	۱۲۶	۱۵۶	۱۸۶	۲۱۶
جریان (mA)	۷/۴۵	۵/۵۹	۳/۸۱	۳/۶۲	۳/۰۷	۲/۱۶	۱/۵۲	۰/۹	۰/۵
مقاومت (kΩ)	۳/۳۵	۶/۴۷	۶/۵۶	۶/۹۰	۸/۱۱۱۴	۱۱/۵۷	۱۶/۴۴	۲۷/۷۷	۵۰/۰۰

شکل ۱ تصویر FESEM قالب متخلخل ساخته شده به کمک تکنیک آنودایز چند مرحله‌ای را نشان می‌دهد. همان طور که تصویر سطح قالب نشان می‌دهد (شکل ۱-الف)، قطر و فاصله بین حفره‌ها به ترتیب حدود ۴۳nm و ۲۰nm هستند. چگالی حفره‌ها از مرتبه  $10^{14}$  حفره بر مترمربع است. در شکل ۱-ب تصویر سطح مقطع قالب با حفره‌های با طول بیش از  $45\mu\text{m}$  نشان داده شده است.



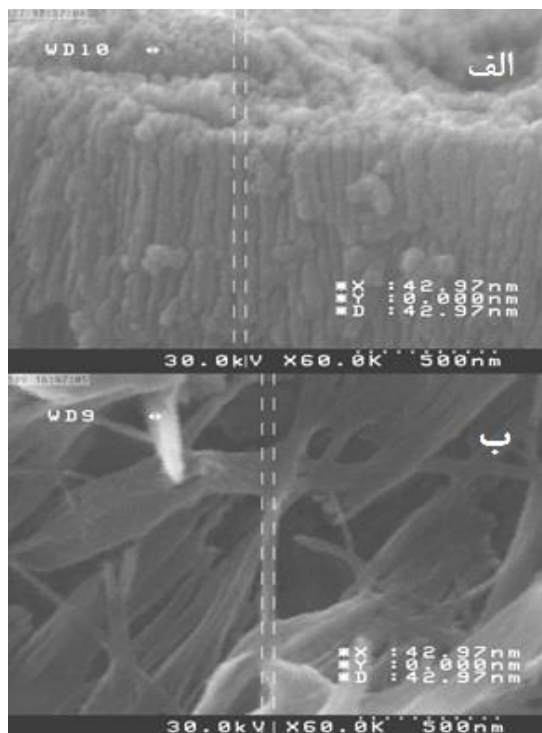
شکل ۱: (الف) تصویر سطح قالب آلومینا (ب) تصویر سطح مقطع قالب.

در شکل ۲-الف تصویر FESEM آرایه های نانوسیم‌های کبالت انباشت شده بر روی قالب متخلخل و در شکل ۲-ب تصویر FESEM نانوسیم‌ها بعد از حذف قالب و لایه نشانی روی شیشه آورده شده است. همان گونه که مشخص است نانوسیم‌ها مطابق الگوی قالب متخلخل و با قطری برابر حدود ۴۳nm در کنار هم رشد کرده‌اند. در شکل ۳ الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نانوسیم‌های کبالت در قالب آلومینا نشان داده شده است. قله‌های واقع در  $2\theta=22/60$  و  $2\theta=64/95$  درجه مربوط به قالب آلومینا و قله‌های واقع در  $2\theta=44/37$ ،  $2\theta=78/03$  و  $2\theta=98/91$  درجه، ناشی از پراش از صفحات بلوری به ترتیب (۰۰۲)، (۱۰۱) و (۰۰۴) ساختار شش گوشه کبالت هستند. اندازه متوسط بلورک‌ها (D) به کمک رابطه شرر (رابطه ۱) و قله (۰۰۲) محاسبه که حدود  $29/1\text{nm}$  و از تحلیل داده‌های

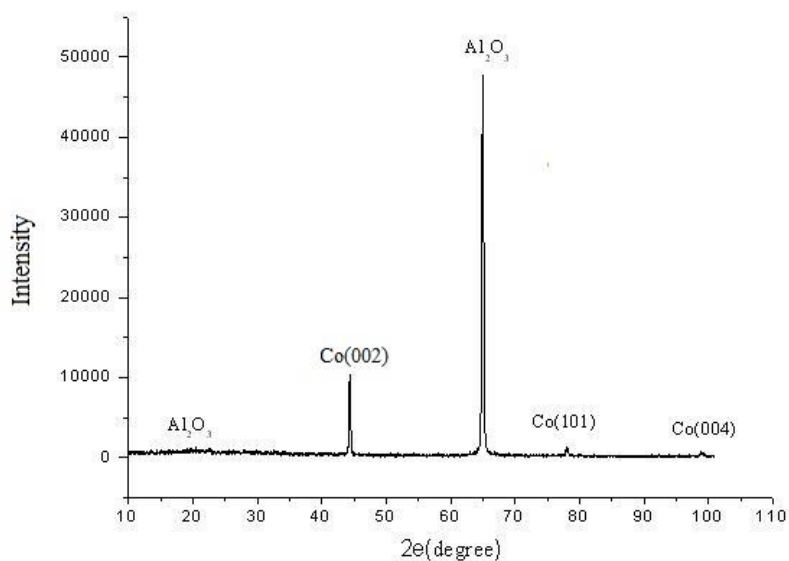
پراش ثابت‌های شبکه،  $a=b=2/5.05^{\circ}A$  و  $c=4/0.60^{\circ}A$  به دست آمد. شدت قله در راستای  $(002)$  که بیش از سایر قله‌ها است راستای ترجیحی رشد نانوسیم‌ها است.

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

در رابطه فوق  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس،  $\beta$  پهنا در نصف شدت بیشینه،  $\theta$  زاویه پراش و  $k$  ثابتی است که مقدار آن  $0.9$  اختیار شده است.

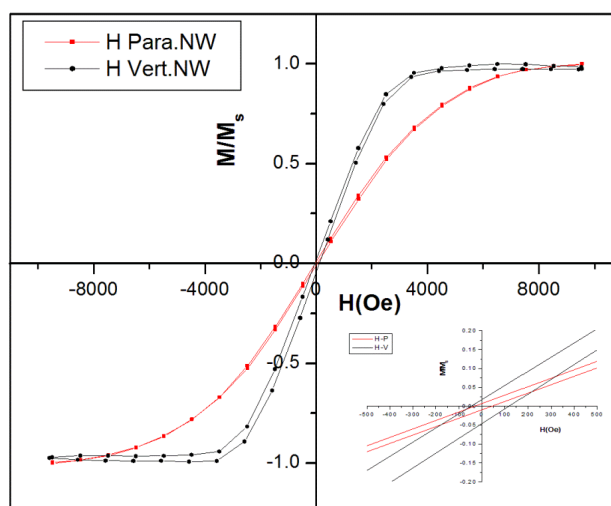


شکل ۲: الف) نانوسیم‌های کبالت در حضور قالب ب) نانوسیم‌های جدا شده از قالب آلومینا.



شکل ۳: طرح پراش پرتو ایکس نانوسیم‌های کبالت در حضور قالب آلومینا.

جهت بررسی خواص مغناطیسی نانوسیم‌های کبالت، حلقه پسماند مغناطیسی آن‌ها در دمای اتاق ثبت شد. منحنی‌های پسماند مغناطیسی نانوسیم‌های کبالت انباشت شده در حضور قالب برای دو راستای میدان مغناطیسی اعمالی موازی با محور نانوسیم‌ها (H Para NW) و عمود بر محور نانوسیم‌ها (H Vert. NW) در شکل ۴ نشان داده شده است. پیشینه میدان مغناطیسی اعمالی به نمونه برابر  $10\text{ kG}$  است. تصویر داخلی شکل، قسمت بزرگ شده منحنی پسماند را در میدان‌های کم نشان می‌دهد. همان طور که شکل نشان می‌دهد نانوسیم‌ها رفتار فرومغناطیسی را در دمای اتاق نشان می‌دهند. در شکل ۴ ملاحظه می‌شود که نحوه و سهولت رسیدن به مغناطش اشباع برای دو راستای میدان اعمالی موازی و عمود بر محور نانوسیم‌ها متفاوت است و مقدار میدان وادارندگی در حالت عمود بزرگ‌تر از حالت موازی است. همچنین تفاوت در نحوه تغییرات مغناطش با میدان در دو راستا نشانگر ناهمسانگردی مغناطیسی برای نانوسیم‌ها است. مقدار میدان وادارندگی  $H_C$  وقتی میدان اعمالی عمود بر محور نانوسیم‌ها است حدود  $220\text{ Oe}$  و برای حالت میدان موازی محور نانوسیم‌ها حدود  $85\text{ Oe}$  است.



شکل ۱: منحنی‌های پسماند مغناطیسی نانوسیم‌های کبالت برای دو راستای میدان مغناطیسی اعمالی موازی (H Para. NW) و عمود (H Vert. NW) بر محور نانوسیم‌ها.

ناهمسانگردی مغناطیسی یکی از عوامل مهمی است که بر روی شکل منحنی (M-H) اثر می‌گذارد. منحنی‌های پسماند آرایه نانوسیم‌ها ناشی از رقابت بین ناهمسانگردی شکل و ناهمسانگردی مغناطو بلوری و برهم کنش مغناطواستاتیک بین نانوسیم‌ها است [۱۴]. عقیده بر این است که ناهمسانگردی مغناطیسی غالب، وابسته به شکل نانوسیم‌ها است [۱۵]. نسبت چهارگوشی که به صورت نسبت مغناطش باقیمانده به مغناطش اشباع تعریف می‌شود برای دو جهت موازی و عمود به ترتیب برابر  $0/10$  و  $0/05$  می‌باشد، که ناشی از برهمکنش‌های بلوری بالا بین نانوسیم‌ها است. اگر ناهمسانگردی مغناطو بلوری غالب باشد گشتاورهای مغناطیسی در راستای عمود بر محور نانوسیم و اگر ناهمسانگردی شکل غالب، محور آسان در راستای محور نانوسیم قرار می‌گیرد [۱۶]. بر اساس گزارش مرجع اشاره شده

اخیر که نانوسیم‌های با قطرهای متفاوت رشد داده شده است، منحنی‌های پسماند مغناطیسی در دو راستای عمود و موازی نانوسیم‌ها به صورت تابعی از قطر نانوسیم‌ها و همچنین جریان انباشت تغییر می‌کنند. از الگوی پراش اشعه ایکس نانوسیم‌های رشد داده شده در این کار، شکل ۳، مشخص است که راستای ترجیحی رشد (۰۰۲) است یعنی این که نانوسیم‌ها در راستای C رشد یافته‌اند. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که با توجه به قطر نانوسیم‌های رشد داده شده جهت‌گیری آن‌ها، ناهمسانگردی مغناطیسی بلوری اثر غالب را داشته است.

### نتیجه‌گیری

قالب آلومینیوم متخلل AAo به کمک آنودایز چند مرحله‌ای در محلول اسید سولفوریک ساخته شد. بررسی مورفولوژی سطح قالب ساخته شده، نشان داد که دارای چگالی تخلخل از مرتبه  $10^{14}$  و حفره‌هایی با قطر تقریبی ۴۳nm هستند. نانوسیم‌های کبالت به روش انباشت گالوانواستاتیک بر روی قالب آلومینا رشد داده شدند. بررسی پراش پرتو ایکس نشان داد که راستای ترجیحی رشد، راستای (۰۰۲) است. نتایج اندازه‌گیری مغناطیسی نشان داد که نانوسیم‌ها در دمای اتاق رفتار فرو مغناطیسی داشته که برای میدان مغناطیسی اعمالی موازی و عمود بر محور نانوسیم‌ها همراه با ناهمسانگردی مغناطیسی است.

### منابع

1. M. Méndez, S. González, V. Vega, J.M. Teixeira, B. Hernando, C. Luna, V.M. Prida; "Ni-Co Alloy and Multisegmented Ni/Co Nanowire Arrays Modulated in Composition: Structural Characterization and Magnetic Properties", *Crystals*, 7, (2017) 66; doi:10.3390/cryst7030066.
2. V. da Rocha Caffarena, J. Leixas Capitaneob, R. Antoun Simão, A. Passos Guimarães; "Preparation of Electrodeposited Cobalt Nanowires"; *Materials Research*, Vol. 9, No. 2, (2006) 205-208.
3. M. Lai, D. Jason Riley; "Template electro-synthesis of nanomaterials and porous structures"; *Journal of Colloid and Interface Science*, 323, (2008) 203–212.
4. A. Moskaltsova, M. Proenca, S.V. Nedukh, C.T. Sousa, A. Vakula, G. N. Kakazei, S.I. Tarapov, J.P. Araujo, "Study of magnetoelastic and magnetocrystalline anisotropies in  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$  nanowire arrays", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 374, (2015) 663–668.
5. Z. Wu, C. Richter; L. Menon "A study of anodization process during pore formation in nanoporous alumina templates"; *J. Electrochem. Soc.* Volume 154, Issue 1, (2007) E8-E12.

6. J. Sanchez-B, M. Lucas, G. rivero, p. Marin, A.Hernando, “Magnetoelectrolysis of Co nanowires arrays grown in a trackt-etched polycarbonate membrane”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 312 , (2007) 99-106.
7. S. Pal, S. Saha, D. Polley, A. Barman; “Magnetization reversal dynamics in Co nanowires with competing magnetic anisotropies”; *Solid State Communications* 151, (2011) 1994–1998.
8. J. Wang, Zh. Lin, “Anodic Formation of Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Effects of Electrolyte Temperature and Anodization Potential”, *J. Phys. Chem. C*, Vol.113, (2009) pp. 4026-4030.
9. N. ZabukovecLogar, V.Kaučič; "Nanoporous Materials: From Catalysis and Hydrogen Storage to Wastewater Treatment", *ActaChim. Slov*, Vol. 53, (2006) pp. 117–135.
10. M. Lai, D. Jason Riley, “Template delectrosynthesis of nanomaterials and porous structures”, *Journal of Colloid and Interface Science* 323, (2008) 203–212.
11. T.R. Gao, L.F. Yina, C.S. Tian, M. Lub, H. Sang, S.M. Zhou; “Magnetic properties of Co–Pt alloy nanowire arrays in anodic alumina templates”; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 300, (2006) 471–478.
12. A. Eftekhari, “Nanostructured Materials in Electrochemistry”, WILEY-VCH (2008), ISBN: 978-3-527-31876-6
13. V.R. Caffarena, J.L. Capitaneo, R.A. Simao, A.P. Guimaraes, “Preparation of Electrodeposited Cobalt Nanowiers”, *Materials Research*, Vol.9, No.2, (2006) 205-208.
14. C. Wenbing , H. Mangui, D. Longjiang; " High frequency microwave absorbing properties of cobalt nanowires with transverse magnetocrystalline anisotropy" *Physica B* 405, (2010) 1484–1488.
15. J. M. Garcia, A. A. senjo, J. Vela’zquez, D. Garcí’a, M. Va’zquez; "Magnetic behavior of an array of cobalt nanowires" *Journal of Applied Physics*, Vol. 85, (1999), 5480.
16. G. Huang, W. Huang, L.Wang, B.S. Zou, A. Pan; "Orientation-controlled synthesis and magnetism of single crystalline Co nanowires", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324, (2012) 4043–4047.