



بهینه سازی لایه‌های اکسید آندی سطح آلومینیوم جهت ساخت نانوسیم‌های مغناطیسی با ابعاد کنترل شده

فاطمه ابراهیمی^۱، فخرالدین اشرفی زاده^۲ و سعید رضا بخشی^۳

۱. دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان (دکتری نانو مواد)

۲. دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان (استاد)

۳. دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر (استادیار)

چکیده

در این تحقیق با استفاده از آندایزینگ دو مرحله‌ای و کنترل شرایط عملیات سطحی، تمپلت‌های آلومینای متخلخل کاملاً منظم با قطر حفره متفاوت جهت سنتز نانوسیم‌ها تهیه شد. سپس با کمک روش غوطه وری در محلول سل، نانوسیم‌های فریت استرانسیوم تهیه شدند. مشخصه‌یابی نانو ساختارها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) انجام شد. نتایج بیانگر آن است که آندایز دو مرحله‌ای در اسید اگزالیک در شرایط بهینه با آندایز مرحله اول کنترل شده منجر به ایجاد تمپلت‌هایی کاملاً منظم با قطر حفره کنترل شده می‌شود. با غوطه‌وری تمپلت در محلول سل، نانوسیم‌های یکنواخت و منظم فریت استرانسیوم در تمام حفره‌های تمپلت تشکیل می‌شود؛ کیفیت نانوسیم‌ها به شرایط مهندسی سطح آلومینیوم بستگی دارد.

واژه‌های کلیدی: آندایزینگ؛ تمپلت آلومینای منظم؛ نانوسیم؛ فریت استرانسیوم.

^۱.F.Ebrahimi@ma.iut.ac.ir

مقدمه

در دهه‌های اخیر به فرایند آندایزینگ، که در آن با تشکیل یک لایه نازک اکسیدی روی قطعات فلزی، ویژگی‌هایی چون افزایش سختی، مقاومت در برابر خوردگی، ایجاد نمای تزئینی و تغییر برخی از ویژگی‌های فیزیکی حاصل می‌شود، توجه ویژه‌ای شده است. لایه اکسیدی آندی، در الکترولیت‌های اسیدی خاص، می‌تواند بر سطح فلزاتی مانند آلومینیوم و تیتانیوم پوشش‌های اکسیدی نانومتخلخل تشکیل دهد. تشکیل این لایه متخلخل حاصل رقابت میان دو واکنش اکسیداسیون و حلالیت لایه اکسیدی در محلول اسیدی است [۱]. در نانو فناوری از سطح متخلخل ایجاد شده روی فلز، می‌توان به عنوان تمپلتی برای تهیه آرایه‌های دو بعدی استفاده نمود، ساختار هندسی اکسید آلومینیوم متخلخل یک ساختار لانه زنبوری مشکل از آرایه‌های تنگ پکیده به صورت واحدهای آلومینای ستونی است. اندازه‌ی قطر تخلخل‌ها به pH، ولتاژ آندایز و نوع محلول اسیدی انتخاب شده بستگی دارد، در این فرایند می‌توان با کنترل شرایط آندایز، حفره‌های لایه اکسیدی متخلخل را کنترل و منظم نمود. با به‌کارگیری آندایز دو مرحله‌ای امکان ساخت تمپلت‌هایی کاملاً منظم وجود دارد؛ ایجاد این نانوساختارهای منظم گامی موثر در بررسی دقیق برهمکنش‌های نانوسیم‌هاست.

سنتز نانوساختارهای یک‌بعدی درون تمپلت‌های متخلخل به روش‌های گوناگونی از جمله تزریق فشاری [۲]، رسوب‌دهی الکتروشیمیایی [۳]، الکتروفوریتیک [۴]، رسوب از فاز بخار [۵] و الکترولس [۶] انجام می‌گیرد. بسته به نوع نانوساختار، تمپلت مورد استفاده و خصوصیات مورد نظر، روش مناسب برای سنتز این قبیل ساختارها تعیین می‌شود. در هر مورد ساختار و خصوصیات ساختاری آرایه‌های ایجاد شده متفاوت از آرایه‌های مشابه رشد یافته با دیگر تکنیک‌ها است. سنتز نانوساختارهای مغناطیسی درون تمپلت‌های آلومینای متخلخل اخیراً مورد توجه خاصی قرار گرفته است [۷، ۸].

در ایجاد اکسید آلومینیوم متخلخل به عنوان تمپلت، آندایز دو مرحله‌ای بهترین روشی است که می‌توان از آن برای بهبود نظم تخلخل‌های آندایز نرم استفاده کرد. در این تحقیق، ابتدا با بهینه‌سازی فرایند آندایز آلومینیوم تمپلت متخلخل کاملاً منظم تهیه شد و سپس با عریض‌سازی، تمپلت‌هایی با قطر کنترل شده تهیه شد. پس از دست‌یابی به تمپلت‌های منظم، در راستای سنتز نانوسیم‌ها، از آنجا که فریت استرانسیوم رسانایی الکتریکی کافی ندارد، با غوطه‌وری تمپلت درون سل نانوسیم‌های یکنواخت و منظم فریتی درون تخلخل‌ها رشد داده شد [۹].

مواد و روش تحقیق

برای ساخت تمپلت آلومینایی از ورق آلومینیومی شرکت مرک با ضخامت ۰/۳ میلی‌متر و خلوص ۹۹/۹۲ (کد ۱۰۱۰۵۷) استفاده شد. ورق‌های آلومینیومی ابتدا در دمای ۴۰۰ °C به مدت ۴ ساعت آنیل شده و سپس چربی‌زدایی و الکتروپولیش شدند. چربی‌زدایی سطح آلومینیوم به وسیله استون و در اولتراسونیک در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. فرایند الکتروپولیش در محلول اسیدپرکلریک و اتانول به نسبت ۵:۱ تحت ۱۲ ولت به مدت ۳ دقیقه انجام گرفت.

در این پژوهش آندایزینگ دو مرحله‌ای به منظور بهبود نظم تخلخل‌ها در سطح مورد استفاده قرار گرفت. شرایط بهینه مورد استفاده برای آندایز، به این صورت انتخاب شد؛ الکترولیت اسید اگزالیک 0.3 M ، ولتاژ ثابت 40 V ، دما 4 درجه سانتیگراد. پس از انجام مرحله اول آندایز، لایه اکسید تشکیل شده بر سطح آلومینیوم توسط اچ شیمیایی در محلولی متشکل از اسید فسفریک و اسید کرومیک حذف شد. آندایز مرحله دوم در شرایط مشابه مرحله اول فرایند انجام شد. سپس به منظور آماده‌سازی تمپلت اکسید آلومینیوم، زیرلایه آلومینیومی با استفاده از محلول CuCl_2 به طور کامل حذف شد و به وسیله اسید فسفریک، حفره‌های تمپلت‌ها عریض سازی شدند.

برای تشکیل نانوسیم‌های فریتی یکنواخت، تمپلت‌ها درون محلول سل (شامل نترات‌های آهن و استرانسیوم، با نسبت‌های مولی مناسب، و اسید سیتریک) غوطه‌ور شدند و در آن 80°C قرار داده شدند تا مرحله ژل شدن درون تخلخل‌ها انجام گیرد. پس از ایجاد نانوسیم‌ها نمونه‌ها در کوره الکتریکی لوله‌ای به مدت 30 دقیقه در دمای 650°C کلسینه شدند. آهنگ تغییرات دما با توجه به بررسی‌های انجام شده حدود $3^\circ\text{C}/\text{min}$ انتخاب شد تا از خم شدن و ترک خوردن نمونه‌ها جلوگیری شود. پس از آنیل در دمای مورد نظر، کوره خاموش شد و نمونه‌ها به آرامی تا دمای محیط، درون کوره خنک شدند.

سطوح آندایز و نانوسیم‌های فریت استرانسیوم تحت مشخصه‌یابی ساختاری و فازی قرار گرفتند مورفولوژی نانوساختارها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) مدل LEO 1530 انجام شد. نانوسیم‌ها با دستگاه پراش سنج پرتو ایکس Philips مدل XPERT (با پرتو $\text{Cu K}\alpha$ طول موج 1.542 آنگستروم) فازیابی شدند.

نتایج و بحث

زمان آندایزینگ مرحله اول در میزان نظم حفره‌های ایجاد شده تأثیر زیادی دارد، در این تحقیق این پارامتر بهینه شد. پس از حذف لایه آندایز اولیه آرایش کف تخلخل‌ها به آلومینیوم زیرلایه منتقل شده و به این ترتیب بستری از آلومینیوم با تخلخل‌های کم عمق (حدود $10-20$ نانومتر) به وجود می‌آید، این بستر به‌عنوان لایه مناسب جهت آندایز مرحله دوم به کار رفت. با تکرار آندایز تحت شرایط مشابه مرحله اول، تخلخل‌ها از مکان‌هایی از پیش تعیین شده شروع به رشد نموده و در نتیجه حوزه‌هایی وسیع با تخلخل‌هایی منظم بدست آمد. شکل ۱ تصاویر میکروسکوپی الکترونی از سطح پستی آندایز دو مرحله‌ای (پس از اچ آلومینیوم) را نشان می‌دهد؛ در تصویر (الف) آندایز اولیه به مدت 2 ساعت انجام شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود آرایش حفره‌ها کاملاً منظم نیست. با افزایش زمان آندایز مرحله اول به 12 ساعت نانوحفره‌هایی بسیار منظم حاصل شدند. سطح پستی تمپلت متخلخل منظم در شکل ۱ (ب) نشان داده شده است، ناحیه منظم در منطقه وسیعی از سطح مشاهده شد. افزایش زمان آندایز به بیش از 12 ساعت اثری بر افزایش نظم حفره‌ها نداشت. در هر دو نمونه، آلومینیوم به طور کامل از بین رفته و لایه حائل موجود در انتهای حفرات مشخص است. زمان مناسب برای مرحله دوم آندایز با توجه به ضخامت تمپلت مورد نیاز انتخاب می‌شود.

تغییرات اندازه حفره‌ها بر اساس زمان عریض‌سازی، که با توجه به اندازه‌گیری‌های میکروسکوپ الکترونی به دست آمد، نشان داد قطر حفره‌ها به صورت خطی با زمان عریض‌سازی افزایش می‌یابد. تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی مربوط به تمپلت‌هایی با اندازه حفره‌های ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ نانومتر در شکل ۲ آمده است. این تمپلت‌ها به ترتیب بدون عریض‌سازی و با عریض‌سازی در زمان‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه به دست آمده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، فاصله بین حفره‌ها در همه موارد حدود ۱۰۵ نانومتر است. فاصله بین حفره‌ها طبق رابطه زیر به ولتاژ آندایزینگ وابسته است [۱۰]؛

$$D_{in} = kV \quad (1)$$

در این رابطه، D_{in} فاصله بین حفره‌هاست و ثابت تناسب در محدوده $2/7 \text{ nm/V} < k < 2/5 \text{ nm/V}$ است. با در نظر گرفتن ولتاژ آندایزینگ، این ثابت برابر با $2/625$ به دست می‌آید که در محدوده فوق قرار دارد. با توجه به ثابت در نظر گرفتن ولتاژ، اچ کردن در اسید فسفریک موجب خوردن دیواره حفره‌ها و در نتیجه افزایش قطر آن‌ها شد. به این ترتیب تمپلت‌های متخلخلی با قطر کنترل شده و فاصله مرکز تا مرکز ثابتی ساخته شد. با توجه به اندازه قطر حفره‌ها و رابطه (۲) درصد تخلخل (P) تمپلت‌های تهیه شده به ترتیب ۷/۵، ۱۳، ۲۰ و ۳۰ درصد برای تمپلت‌هایی به قطر ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ نانومتر به دست آمد.

$$P = \left(\frac{\pi}{2\sqrt{3}}\right)\left(\frac{d_p}{D_{in}}\right) \quad (2)$$

در این رابطه d_p بیانگر قطر حفره‌هاست.

برای رسیدن به نانوسیم‌های یکنواخت، تمپلت به طور کامل در محلول سل آماده‌شده غوطه‌ور گردید. با قرار گرفتن نمونه در این شرایط به مدت زمان مناسب، یون‌ها از محلول وارد تخلخل‌ها شده و نانوسیم‌ها ایجاد شدند. شکل ۳ (الف) نانوسیم‌های سنتز شده درون تمپلتی با قطر حفره ۶۰ nm را، پس از اچ قسمتی از تمپلت، نشان می‌دهد. در این روش نانوسیم‌هایی یکنواخت در تمام تخلخل‌ها و در منطقه وسیعی در تمپلت تشکیل می‌شود. در کاربرد نانوسیم‌ها در لوازم الکترونیکی نانو مقیاس یا برخی کاربردهای دیگر لازم است نانوسیم‌ها از تمپلت آلومینا جدا شوند. همچنین جدا نمودن نانو سیم‌ها از تمپلت جهت بررسی‌های بهتر میکروسکوپی ضرورت دارد. برای جداسازی نانوسیم‌ها از تمپلت از محلول ۱ M NaOH در دمای اتاق استفاده شد. تصویر میکروسکوپی الکترونی از نانوسیم‌های جدا شده از تمپلت به قطر حفره ۶۰ نانومتر در شکل ۳ (ب) نشان داده شده است. تشکیل نانوسیم‌های صاف و یکنواخت با طول ویژه بالا در این شکل کاملاً مشخص است.

الگوهای پراش پرتو ایکس نانوسیم‌های فریت استرانسیوم کلسینه شده در دمای 650°C ، در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. مطابق شکل قله‌های ظاهر شده در زاویه‌های (2θ) برابر با $30/64$ ، $32/56$ ، $34/5$ ، $35/76$ ، $37/36$ ، $40/64$ و $42/88$ درجه بر اساس کارت شماره ICSD 00-033-1340، موجود در نرم‌افزار X'Pert High Score، به

ترتیب نشان دهنده پراش پرتو ایکس از صفحات (۱۱۰)، (۱۰۷)، (۱۱۴)، (۱۰۸)، (۲۰۳)، (۲۰۵)، (۲۰۶) از ساختار مگنتوپلمبیت فریت استرانسیوم هستند. این الگو نشان می‌دهد فاز فریت مورد نظر به خوبی تشکیل شده است.

نتیجه‌گیری

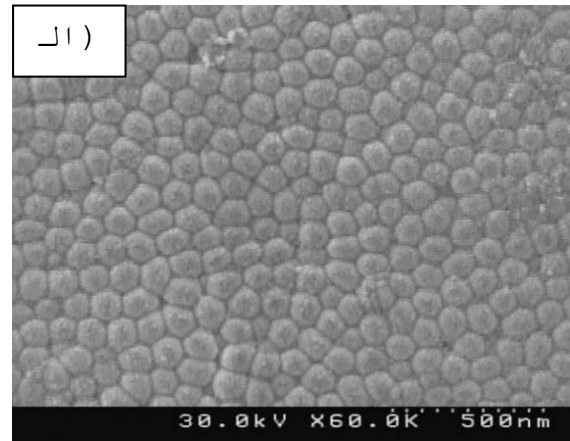
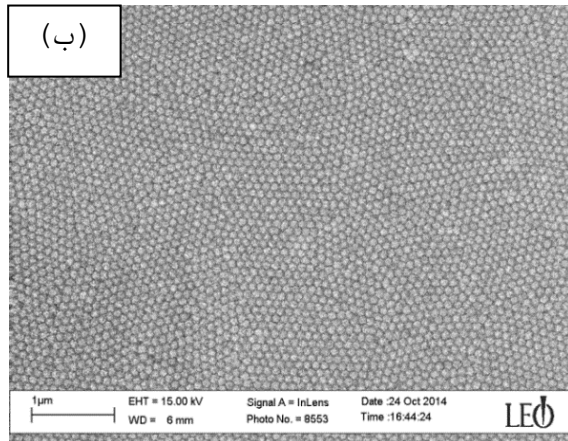
(۱) آندایزینگ دو مرحله‌ای در اسید اگزالیک در شرایط کنترل شده با آندایز مرحله اول ۱۲ ساعت تمپلت‌های آلومینایی کاملاً منظمی ایجاد نمود. افزایش زمان آندایز مرحله اول، بیش از این مدت تأثیر قابل توجهی بر تمپلت ایجاد شده ندارد.

(۲) با عریض‌سازی تمپلت‌ها، در اسید فسفریک، در زمان‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه، قطر حفره‌ها برابر با ۴۰، ۵۰ و ۶۰ نانومتر تنظیم شدند، در حالی که تمپلت‌های بدون عریض‌سازی حفره‌های ۳۰ نانومتری دارند.

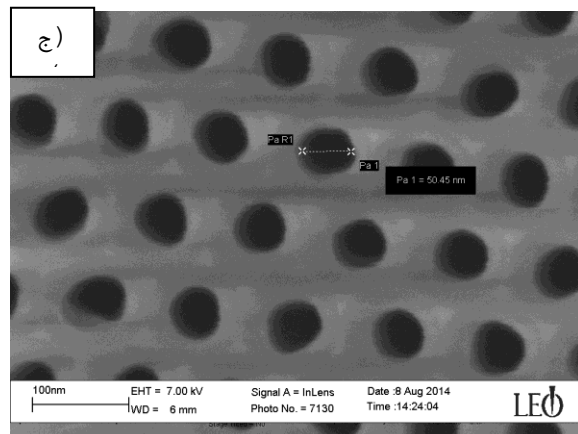
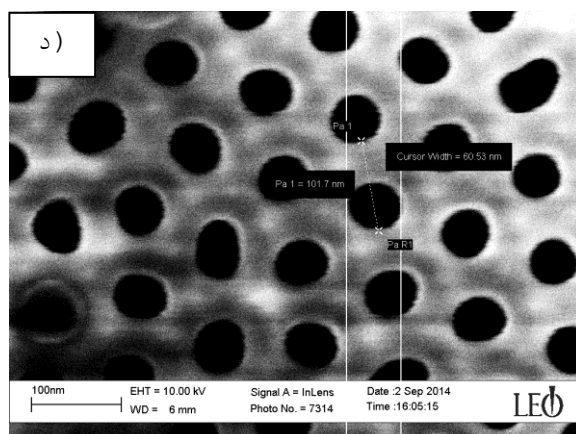
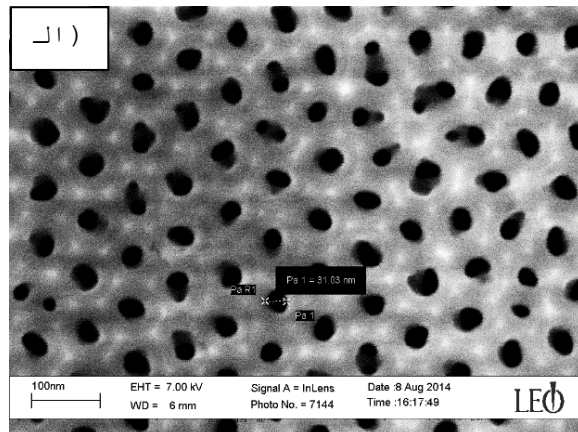
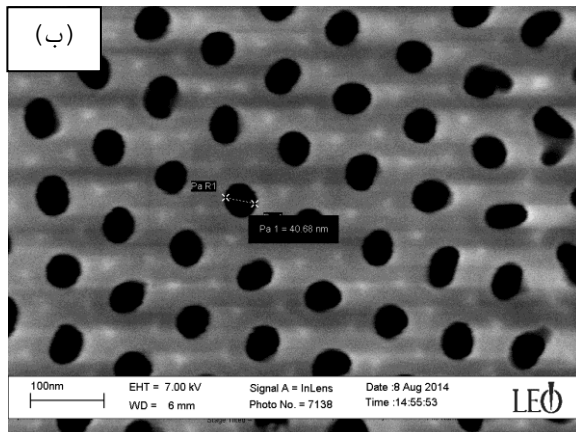
(۳) با غوطه‌وری تمپلت در محلول سل، نانوسیم‌های منظم و یکنواخت فریت استرانسیوم با طول ویژه بالا ایجاد شدند.

مراجع

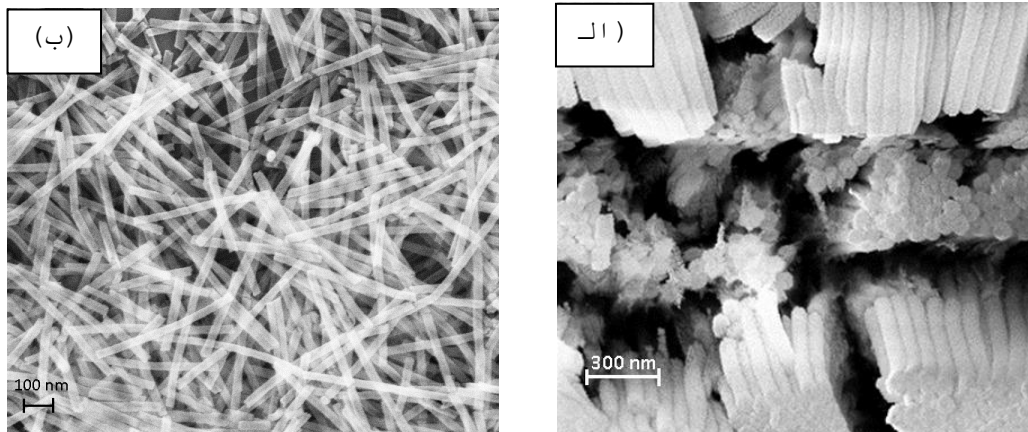
- [1] Li, F., Zhang, L., Metzger, R.M. "On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide", *Chem. Mater.*, 10, 1998, 2470-2480,.
- [2] Lee, W., Ji, R., Gosele, U., Nielsch, K. "Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization", *Nat Mater.*, 5(9), 2006, 741-747.
- [3] Shingubara, S., Morimoto, K., Sakaue, H., Takahagi, T. "Self-organization of a porous alumina nanohole array using a sulfuric/oxalic acid mixture as electrolyte", *Electrochemical and solid-state letters*, 7(3), 2004, E15-E17.
- [4] Ono, S., Saito, M., Ishiguro, M., Asoh, H. "Controlling factor of self-ordering of anodic porous alumina", *Journal of The Electrochemical Society*, 151(8) 2004, B473-B478.
- [5] Chu, S.Z., Wada, K., Inoue, S., Isogai, M., Yasumori, A. "Fabrication of Ideally Ordered Nanoporous Alumina Films and Integrated Alumina Nanotubule Arrays by High-Field Anodization", *Advanced Materials*, 17, 2005, pp.2115-2119.
- [6] Ebrahimi, F., Yazdi, S.S., Najafabadi, M.H., Ashrafizadeh, F. "Influence of nanoporous aluminum oxide interlayer on the optical absorptance of black electroless nickel-phosphorus coating", *Thin Solid Films*, 592, 2015, 88-93.
- [7] Schelhas, L.T., Banholzer, M.J., Mirkin, C.A., Tolbert, S.H. "Magnetic confinement and coupling in narrow-diameter Au-Ni nanowires", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 379, 2015, 239-243.
- [8] Sallagoity, D., Elissalde, C., Majimel, J., Berthelot, R., Chung, U.C., Penin, N., Maglione, M., Antohe, V., Hamoir, G., Araujo, F.A. "Synthesis and magnetic properties of Ni-BaTiO₃ nanocable arrays within ordered anodic alumina templates", *Journal of Materials Chemistry C*, 3(1), 2015, 107-111.
- [9] Ebrahimi, F., Ashrafizadeh, F., Bakhshi, S., Farle, M. "Synthesis and structure of strontium ferrite nanowires and nanotubes of high aspect ratio", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2015, pp.1-10,.
- [10] Nielsch, K., Choi, J., Schwirn, K., Wehrspohn, R.B., Gösele, U. "Self-ordering regimes of porous alumina: the 10 porosity rule", *Nano letters*, 2 (7), 2002, 677-680.



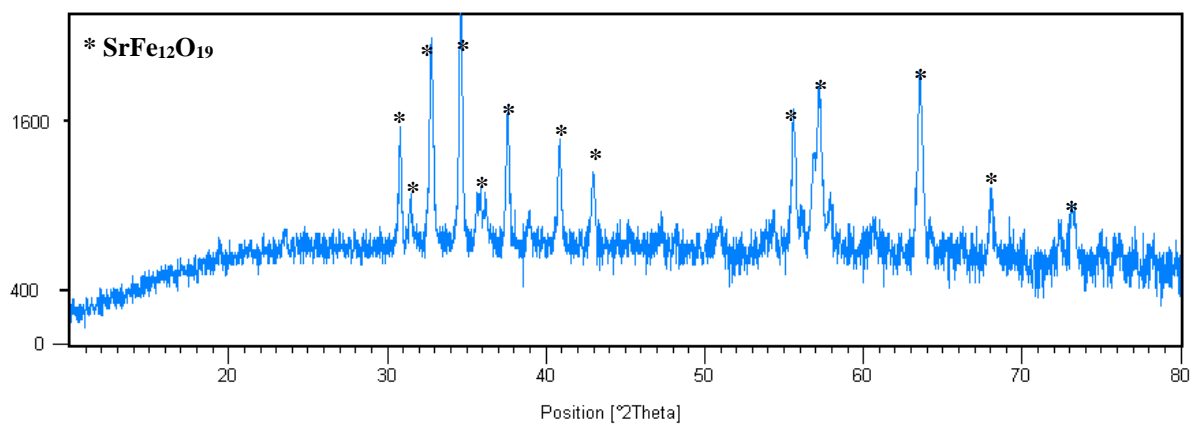
شکل ۱: تصاویر میکروسکوپی الکترونی از سطح پستی تمپلت پس از اچ لایه آلومینیومی با آندایز مرحله اول؛ (الف) ۲ ساعت و (ب) ۱۲ ساعت.



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپی الکترونی تمپلت‌هایی با اندازه حفره‌های گوناگون تهیه شده در این پژوهش.



شکل ۳: تصویر میکروسکوپی الکترونی نانوسیم‌های ساخته شده؛ (الف) پس از اچ قسمتی از تمپلت و (ب) پس از جدا شدن از تمپلت.



شکل ۴. الگوی پراش پرتو ایکس نانوسیم‌های ایجاد شده در تمپلت پس از ۳۰ دقیقه آنیل در ۶۵۰°C.