

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: فیزیک

گروه: فیزیک ماده چگال

عنوان:

رشد و مشخصه یابی لایه های Ni و Ni-Co-Cu

نگارش:

مجید باقرزاده

اساتید راهنما:

دکتر محمدابراهیم قاضی

دکتر مرتضی ایزدی فرد

استاد مشاور:

دکتر اسماعیل عبدلی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تیر ۱۳۸۹

پیوست ۲

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

پایان نامه ارشد آقای مجید باقرزاده

تحت عنوان:

رشد و مشخصه یابی لایه های Ni و Ni-Co-Cu

در تاریخ ۸۹/۴/۳۱ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد مورد ارزیابی و با

درجه عالی مورد پذیرش قرار گرفت.

| اعضای هیئت | امضاء | امانید مشاور | اعضای |
|--|-------|---------------------|-------|
| نام و نام خانوادگی: دکتر مرتضی ایزدی فرد | | نام و نام خانوادگی: | |
| نام و نام خانوادگی: محمد ابراهیم قاضی | | نام و نام خانوادگی: | |

| اعضای هیئت | اعضای | اعضای هیئت | اعضای |
|-------------------------------------|-------|-------------------------------------|--------|
| نام و نام خانوادگی: دکتر رشید ولی | | اعضای هیئت | |
| نام و نام خانوادگی: دکتر سعید حسینی | | نام و نام خانوادگی: دکتر حسین توکلی | عسبران |
| نام و نام خانوادگی: | | | |
| نام و نام خانوادگی: | | | |

تقدیم به:

همسر من، یگانه خورشید زندگیم

و

پدر و مادرم، چشمه های جوشان زندگیم

تشکر و قدردانی

به نام آنکه جان را فکرت آموخت

اکنون که در سایه الطاف بی کرانش این مرحله از تحصیل را به پایان می رسانم، بر خود وظیفه می دانم از زحمات بی دریغ استاد فرزانه و ارجمندم جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی که همواره از شخصیت والای ایشان درسها آموخته ام، صمیمانه تشکر نمایم؛ که موفقیت در این عرصه را مدیون زحمات، حمایتها و پیگیریهای دلسوزانه ایشان می دانم. همچنین از زحمات استاد گرانقدر جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد، استاد مشاور گرامی جناب آقای دکتر اسماعیل عبدلی و جناب آقای دکتر منصور عرب به خاطر راهنماییها و توصیه های ارزشمندشان و نیز میسر ساختن دسترسی اینجانب به آزمایشگاه شیمی تجزیه دانشکده شیمی صمیمانه قدردانی می نمایم.

از زحمات برادرانه جناب آقای مهندس رضا مسکنی کارشناس محترم آزمایشگاه رشد بلور که در مراحل آزمایشگاهی این پروژه کمکهای شایانی داشته اند و همچنین آقای مهندس وحید کلی کارشناس محترم آزمایشگاه شیمی فیزیک دانشکده شیمی کمال تشکر را دارم.

از همسر بسیار مهربان و صبورم که همواره طی انجام این پروژه، با وجود تمام مشکلات و سختیها موجب دلگرمی من بودند و نیز از پدر و مادر دلسوز و فداکارم به خاطر تمام کمکهای مادی و معنوی بی دریغشان بینهایت سپاسگزارم. در پایان از دوست عزیزم آقای روح الله حفیظی و تمامی دوستان بسیار خوبم که خاطراتی شیرین و به یاد ماندنی را در دفتر خاطرات زندگی ام به جای گذاشتند صمیمانه تشکر می نمایم.

تعهدنامه

اینجانب مجید باقرزاده دانشجوی دوره کارشناسی ارشد فیزیک- ماده چگال دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه رشد و مشخصه یابی لایه های Ni و Ni-Co-Cu 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 درج در پایان نامه تا کنون 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 بدست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تاثیر گذار 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 افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

الکتروانباشت یکی از روشهای ساده ولی در عین حال پرکاربرد و قوی در زمینه رشد لایه های نازک فلزی است. با استفاده از این روش لایه های نازک Ni و Ni-Co-Cu از محلول های سولفاتی- سیتراتی تهیه گردیدند. به منظور بررسی رفتار پتانسیودینامیکی الکترولیت، منحنی CV مربوط به آنها تهیه و مورد مطالعه قرار گرفت. سپس با انتخاب ولتاژهای مناسب از روی این منحنی ها، عملیات لایه گذاری انجام گرفت. لایه ها تحت شرایط مختلف مانند تغییر زیرلایه- یک بار بر زیرلایه مس با جهت ترجیحی (۲۰۰) و بار دیگر بر روی زیرلایه سیلیکون با جهت (۱۱۱)- تغییر ولتاژ انباشت و تغییر دمای الکترولیت انباشت شدند.

طیف های حاصل از پراش پرتو X تشکیل یک ساختار fcc را برای کلیه لایه ها و برای هر دو زیرلایه نشان دادند. برای لایه Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه مس مشاهده گردید که با افزایش ولتاژ انباشت تا ۱۱ V- ولت و کاهش میزان غلظت مس تا 0.03 mol.dm^{-3} در الکترولیت، ساختار لایه از شکل آلیاژی خود خارج شده، به سمت تشکیل خوشه های کبالت پیش می رود. این پدیده در مورد زیرلایه سیلیکون صادق نبود. نتایج حاصل از طیف پراش پرتو X لایه Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه سیلیکون که در الکترولیت با دماهای 45°C ، 55°C و 65°C تهیه شده بود نشان داد که افزایش دما منجر به افزایش اندازه دانه ها و همچنین کاهش درصد مس در آلیاژ می شود. با افزایش دما از 45°C تا 65°C میزان درصد مس در آلیاژ از ۴۸٪ به ۴۲٪ کاهش یافت.

مورفولوژی سطح لایه ها با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) بررسی گردید. اثراتی از شکستگی در سطح تک لایه نیکل رشدیافته بر سطح سیلیکون مشاهده شد در صورتی که لایه رشدیافته بر سطح مس از همواری بیشتری برخوردار بود. سطح لایه Ni-Co-Cu رشد یافته بر زیرلایه سیلیکون در دمای 65°C به نسبت لایه های رشدیافته در دماهای پایین تر هموارتر، همچنین دارای دانه های بزرگتری بود.

منحنی های CHA لایه Ni-Co-Cu نشان داد که در شرایط عدم به هم خوردگی محلول در ولتاژ $V_{0.850}$ - تنها گونه مس رسوب می کند. در شرایط به هم خوردگی محلول، منحنی های CHA چگالی جریان شبه ایستایی را پس از افزایش جریان در قله ها نشان دادند.

نتایج مطالعه مغناطیسی لایه ها به وسیله دستگاه مغناطش سنج گرادیان نیروی متناوب (AGFM) حاکی از این بود که بیشترین مقدار مغناطش اندازه گیری شده برای لایه مغناطیسی Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه سیلیکون مربوط به دمای $65^{\circ}C$ است.

کلید واژه: الکتروانباشت، پراش پرتو X (XRD)، ولتامتری چرخه ای (CV)، آلیاژ Ni-Co-Cu،
AGFM، لایه نازک Ni، کرومئومتری (CHA)

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

1- Majid Bagherzadeh, Ruholla Hafizi, Mohammad Ebrahim Ghazi, Morteza Izadifard, " Kinetic study of electrodeposition of Ni-Co-Cu alloy on Si ", *Iranian Seminar of Analytical Chemistry 17th*, Kashan University (September 12-September 14, 2010).

2- M. Baqerzadeh, M.E. Ghazi, M. Izadifard, " Effect of electrolyte temperature on the magnetic properties of nanocrystalline Ni-Co-Cu alloy on Si substrate by electrodeposition ", *International Conference on Nanoscale Magnetism (ICNM)*, Turkey (September 28 – October 2, 2010).

فهرست مطالب

| عنوان | صفحه |
|---|------|
| فصل اول - پیش گفتار | |
| ۱-۱- مقدمه | ۲ |
| ۲-۱- هدف از انجام این پروژه | ۳ |
| فصل دوم- الکتروانباشت و عوامل مؤثر بر آن | |
| ۱-۲- مقدمه | ۶ |
| ۲-۲- لایه نازک | ۸ |
| ۳-۲- زیرلایه | ۹ |
| ۴-۲- خواص زیرلایه ها | ۹ |
| ۱-۴-۲- خواص سطحی | ۹ |
| ۲-۴-۲- خواص حرارتی | ۹ |
| ۳-۴-۲- خواص شیمیایی | ۱۰ |
| ۴-۴-۲- خواص مکانیکی | ۱۰ |
| ۵-۴-۲- خواص حالت جامدی | ۱۰ |
| ۵-۲- عوامل مؤثر بر خواص حالت جامدی | ۱۰ |
| ۱-۵-۲- روآراستی | ۱۰ |
| ۲-۵-۲- مد رشد | ۱۱ |
| ۳-۵-۲- معیار ترمودینامیکی مد رشد | ۱۳ |

| | |
|----|--|
| ۱۴ | ۲-۵-۴- انرژی ناشی از کشش و رشد لایه به لایه به اضافه جزیره |
| ۱۶ | ۲-۶-۱- الکتروانباشت |
| ۱۷ | ۲-۶-۱- الکترولیت |
| ۱۷ | ۲-۶-۲- انواع الکترودها |
| ۱۹ | ۲-۷- فاکتورهای مؤثر بر الکتروانباشت |
| ۲۱ | ۲-۸- سینماتیک حاکم بر الکتروانباشت |
| ۲۱ | ۲-۸-۱- مکانیسم انتقال جرم |
| ۲۲ | ۲-۸-۱- الف- فرآیند پخش |
| ۲۲ | ۲-۸-۱- ب- فرآیند مهاجرت |
| ۲۳ | ۲-۸-۱- ج- فرآیند همرفت |
| ۲۳ | ۲-۸-۲- نظریه جنبشی انتقال بار |
| ۲۴ | ۲-۸-۲- الف- بررسی یک واکنش الکتروشیمیایی |
| ۲۴ | ۲-۸-۲- ب- جریان کاتدی یا انتقال الکترون از کاتد به یونها |
| ۲۷ | ۲-۹- تبلور الکتروشیمیایی |
| ۲۹ | ۲-۱۰- الکتروانباشت بس لایه ها و ابر شبکه های فلزی |
| ۳۰ | ۲-۱۰-۱- الکتروانباشت یک تک فلز |
| ۳۱ | ۲-۱۰-۲- الکتروانباشت بس لایه ها |
| ۳۵ | بحث و نتیجه گیری |

فصل سوم- مغناطیس

| | |
|----|-------------------------------------|
| ۳۷ | ۳-۱- مقدمه |
| ۳۷ | ۳-۲- مواد مغناطیسی و انواع آن |

| | |
|----|---|
| ۳۸ | پارامغناطیس ۱-۲-۳ |
| ۳۸ | دیامغناطیس ۲-۲-۳ |
| ۳۹ | فرومغناطیس ۳-۲-۳ |
| ۴۰ | پاد فرومغناطیس ۴-۲-۳ |
| ۴۰ | فری مغناطیس ۵-۲-۳ |
| ۴۱ | ساختار حوزه ای ۳-۳ |
| ۴۱ | دیواره‌های حوزه (دیواره بلوخ) ۱-۳-۳ |
| ۴۲ | دیواره نیل ۲-۳-۳ |
| ۴۲ | مغناطش ذرات ریز ۴-۳ |
| ۴۳ | وادارندگی مغناطیسی و مغناطش پسماند ۵-۳ |
| ۴۵ | ناهمسانگردی مغناطیسی ۶-۳ |
| ۴۵ | ناهمسانگردی کریستالی ۱-۶-۳ |
| ۴۶ | ناهمسانگردی شکلی ۲-۶-۳ |
| ۴۸ | ناهمسانگردی تنشی ۳-۶-۳ |
| ۴۸ | سیستم‌های آنالیز لایه های نازک مغناطیسی ۷-۳ |
| ۴۸ | مغناطوسنج گرادیان نیروی متناوب (AGFM) ۱-۷-۳ |
| ۵۰ | میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) ۲-۷-۳ |
| ۵۲ | پراش پرتو ایکس (XRD) ۳-۸-۳ |
| ۵۲ | الف- طیف پراش پرتو X ۳-۸-۳ |
| ۵۴ | ب- اندازه دانه های بلوری ۳-۸-۳ |
| ۵۵ | بحث و نتیجه گیری |

فصل چهارم- الکتروانباشت لایه های Ni و Ni-Co-Cu

| | |
|----|---|
| ۵۷ | ۱-۴- مقدمه |
| ۵۸ | ۲-۴- الکتروولیت |
| ۵۹ | ۳-۴- سلول الکتروشیمیایی |
| ۶۰ | ۴-۴- آماده سازی زیرلایه مس |
| ۶۰ | ۱-۴-۴- سونش مکانیکی |
| ۶۰ | ۲-۴-۴- عملیات ماسک زنی |
| ۶۱ | ۳-۴-۴- سونش الکتروشیمیایی |
| ۶۲ | ۵-۴- آماده سازی زیرلایه سیلیکون |
| ۶۳ | ۱-۵-۴- سونش شیمیایی |
| ۶۳ | ۲-۵-۴- عملیات ماسک زنی |
| ۶۴ | ۶-۴- روشهای پتانسیومتری |
| ۶۴ | ۱-۶-۴- ولتامتری چرخه ای (CV) |
| ۶۶ | ۲-۶-۴- کرونوآمپرومتری (CHA) |
| ۶۷ | ۳-۶-۴- کرونوکلومتری (CHC) |
| ۶۹ | ۷-۴- مکانیسم الکتروانباشت روی سطح سیلیکون |
| ۷۲ | ۸-۴- منحنی های CV زیرلایه های Si و Cu |
| ۷۲ | ۱-۸-۴- منحنی CV مربوط به زیرلایه Cu |
| ۷۴ | ۲-۸-۴- منحنی CV مربوط به زیرلایه Si |
| ۷۶ | ۹-۴- الکتروانباشت تک لایه Ni و لایه آلیاژی Ni-Co-Cu |
| ۷۹ | بحث و نتیجه گیری |

فصل پنجم - مطالعه نانولایه های Ni و Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه های Cu و Si

- ۵-۱- مقدمه ۸۱
- ۵-۲- پارامترهای ساختاری زیرلایه های Cu و Si جهت الکتروانباشت نانولایه های Ni و Ni-Co-Cu ... ۸۱
- ۵-۳- بررسی نانولایه نازک Ni بر زیرلایه های Si و Cu ۸۲
- ۵-۴- بررسی نانولایه Ni-Co-Cu بر زیرلایه های Cu و Si ۸۶
- ۵-۵- بررسی اثر تغییر ولتاژ انباشت بر مکانیسم رشد و هسته بندی نانولایه Ni-Co-Cu بر زیرلایه Si ۹۱
- ۵-۶- بررسی اثر تغییر دمای الکتروولیت بر نانولایه Ni-Co-Cu بر زیرلایه Si ۹۳
- ۵-۷- بررسی اثر تغییر دمای الکتروولیت بر اندازه گیریهای مغناطیسی نانولایه Ni-Co-Cu بر زیرلایه Si ۹۸
- ۱۰۳ بحث و نتیجه گیری
- ۱۰۵ مراجع

فهرست شکل ها

| صفحه | شکل |
|------|---|
| ۸ | شکل (۱-۲): ساختمان زیرلایه و لایه نازک نسبت به یکدیگر |
| | شکل (۲-۲): انواع متفاوت رشد لایه های نازک: مورفولوژی یک لایه در حال رشد برای الف) مد لایه به لایه ب) مد لایه به لایه به اضافه جزیره ج) مد جزیره. N تعداد تک لایه هاست ۱۲ |
| | شکل (۳-۲): موقعیت زیرلایه و لایه نازک نسبت به هم که در آن σ_s انرژی آزاد سطحی زیرلایه σ_i انرژی آزاد فصل مشترک و σ_f انرژی آزاد سطحی لایه می باشد. ۱۳ |
| | شکل (۴-۲): نمایش شماتیک تناسب دو ثابت شبکه با اندکی اختلاف در فصل مشترک ۱۶ |
| | شکل (۴-۲): نمای شماتیک الکتروود مرجع جیوه اشباع ۱۹ |
| | شکل (۵-۲): نمایی از چگونگی رشد بلور در سیستمهای الکتروانباشت ۲۹ |
| | شکل (۶-۲): نمای شماتیک یک سیستم الکتروانباشت فلز ۳۰ |
| | شکل (۷-۲): نمایی شماتیک از یک بس لایه فلزی شامل فلزات B و A با ضخامتهای متفاوت ۳۲ |
| | شکل (۸-۲): طرح شماتیک تغییرات پتانسیل بر حسب زمان برای دو فلز مختلف A و B ۳۳ |
| | شکل (۱-۳): الگویی از قرارگیری اسپین ها درون مواد پارا و فرومغناطیسی و نحوه پاسخدهی به میدان خارجی ۳۹ |
| | شکل (۲-۳): تصویر یک ذره به صورت بیضی وار ۴۲ |
| | شکل (۳-۳): حلقه پسماند الف) یک ماده مغناطیسی سخت ب) یک ماده مغناطیسی نرم ۴۴ |
| | شکل (۴-۳): منحنی های مغناطش تک بلوهای الف) آهن ب) نیکل ج) کبالت. جهت میدان اعمالی نسبت به جهت های بلورشناسی برای هر منحنی نشان داده شده است. ۴۵ |
| | شکل (۵-۳): نمایی از سیستم AGFM ۴۹ |

- شکل (۳-۶): طرح واره‌ای از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) ۵۰
- شکل (۳-۷): طرحی از یک سیستم پراش پرتو X ۵۳
- شکل (۴-۱): نمایی از سلول الکتروشیمیایی، همزن و نحوه قرارگیری الکترودها در آن ۵۹
- شکل (۴-۲): زیرلایه ماسک گذاری شده همراه با اتصال الکتریکی ۶۰
- شکل (۴-۳): نمای شماتیک سطح مقطع زیرلایه ماسک زده شده ۶۱
- شکل (۴-۴): سونش الکتروشیمیایی زیرلایه مس ۶۱
- شکل (۴-۵): مدار الکتریکی برای بررسی اهمی بودن تماس آلومینیوم با سیلیکون نوع p ۶۲
- شکل (۴-۶): مشخصه جریان-ولتاژ ویفر سیلیکون نوع p با تماس اهمی آلومینیوم ۶۳
- شکل (۴-۷): ویفر سیلیکون ماسک گذاری شده همراه با اتصال الکتریکی ۶۴
- شکل (۴-۸): منحنی نوعی ولتامتری چرخه ای ۶۵
- شکل (۴-۹): منحنی کرومواپرومتری لایه نازک Ni رشدیافته بر زیرلایه Si ۶۶
- شکل (۴-۱۰): منحنی کرومواپرومتری لایه آلیاژی Ni-Co-Cu به ضخامت $1 \mu\text{m}$ رشدیافته بر
زیرلایه Cu ۶۸
- شکل (۴-۱۱): دیاگرام انرژی بر هم کنش الکترولیت - سیلیکون در طی انباشت فلز روی سطح:
(a) سیلیکون نوع n و (b) سیلیکون نوع p ۷۰
- شکل (۴-۱۲): منحنی CV مربوط به زیرلایه سیلیکون متخلخل نوع p در محلول ۰/۱ مولار CuSO_4 :
(a) در تاریکی و (b) تحت تابش مستقیم نور ۷۱
- شکل (۴-۱۳): منحنی CV مربوط به زیرلایه Cu در محلول بلانک ۷۲
- شکل (۴-۱۴): منحنی CV مربوط به زیرلایه Cu در محلول ۴ جدول (۴-۱) ۷۳
- شکل (۴-۱۵-الف): منحنی CV در محلول ۴ جدول (۴-۱) تحت شرایط عدم به هم خوردگی
محلول تا پتانسیل کاتدی 1000 mV - برای منحنی a و 1300 mV - برای
منحنی b ۷۵

شکل (۴-۱۵) ب: منحنی CV در محلول ۴ جدول (۱-۴) تحت شرایط به هم خوردگی محلول

($\omega=100$ rpm) تا پتانسیل کاتدی -1000 mV برای منحنی a و -1150 mV

۷۵ برای منحنی b

شکل (۴-۱۶): نمای سیستم الکتروانباشت مورد استفاده در این پروژه ۷۷

شکل (۵-۱): طیف پراش پرتوی X نانولایه Ni رشدیافته بر زیرلایه: الف) Si ب) Cu ۸۳

شکل (۵-۲): تصاویر AFM از نانولایه Ni رشدیافته بر زیرلایه: الف) Cu ب) Si ۸۵

شکل (۵-۳): ناهمواریهای نانولایه Ni رشدیافته بر سطح زیرلایه: الف) Cu ب) Si ۸۶

شکل (۵-۴): الگوی پراش پرتوی X نانولایه های Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه Cu تهیه شده با:

الف) محلول شماره ۳ و در ولتاژ 1025 V - (ب) محلول شماره ۴ و در ولتاژ

۸۷ 95 V - (ج) محلول شماره ۴ و در ولتاژ 11 V -

شکل (۵-۵): طیف پراش پرتوی X نانولایه Ni-Co-Cu بر زیرلایه Si ۸۹

شکل (۵-۶): منحنی های کرومئومتری نانولایه های Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه Si مطابق

محلول ۴ جدول (۱-۴) بدون هم خوردگی در ولتاژ:

۹۱ الف) 85 mV - ب) 95 mV - ج) 975 mV - د) 1000 mV -

شکل (۵-۷): منحنی های کرومئومتری نانولایه های Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه Si مطابق

محلول ۴ جدول (۱-۴) در شرایط هم خوردگی ($\omega=100$ rpm) در ولتاژ:

۹۲ الف) 85 mV - ب) 95 mV - ج) 975 mV - د) 1000 mV -

شکل (۵-۸): الگوی پراش پرتوی X نانولایه های Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه Si در ولتاژ

۹۴ 11 V - در الکترولیت با دمای: الف) 45° c ب) 55° c ج) 65° c

شکل (۵-۹): تصاویر AFM نانولایه های Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه Si در الکترولیت با دمای:

۹۶ الف) 45° c ب) 55° c ج) 65° c

شکل (۵-۱۰): ناهمواریهای نانولایه های Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه Si در الکترولیت با دمای:
الف) 45°C (ب) 55°C (ج) 65°C ۹۷

شکل (۵-۱۱): حلقه های پسماند نانولایه مغناطیسی Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه Si در
الکترولیت با دمای: الف) 45°C (ب) 55°C (ج) 65°C ۹۹

فهرست جداول

| صفحه | جدول |
|------|--|
| | جدول (۱-۲): پارامترهای شبکه بر حسب Å برای فلزات واسطه مغناطیسی و فلزاتی که به صورت متداول برای رشد روآراستی به عنوان زیرلایه به کار می روند. ۱۵ |
| ۲۶ | جدول (۲-۲): پتانسیل الکترودهای مرجع در حمامهای آبی و دمای K ۲۹۸ ۲۶ |
| ۲۷ | جدول (۳-۲): پتانسیل الکتروده استاندارد تعدادی از فلزات نسبت SCE و SHE ۲۷ |
| ۴۴ | جدول (۱-۳): مغناطش اشباع برای مواد گوناگون ۴۴ |
| ۴۶ | جدول (۲-۳): ثابتهای انرژی ناهمسانگردی کریستالی مواد گوناگون ۴۶ |
| ۵۸ | جدول (۱-۴): الکترولیت های مورد نیاز برای رشد تک لایه Ni و لایه آلیاژی Ni-Co-Cu ۵۸ |
| ۸۲ | جدول (۱-۵): پارامتر f برای نانولایه Ni رشدیافته بر زیرلایه های Si و Cu ۸۲ |
| | جدول (۲-۵): محل قله ها، ثابت شبکه، اندازه دانه ها و کشش برای نانولایه Ni رشدیافته بر زیرلایه های Si و Cu ۸۴ |
| | جدول (۳-۵): محل قله ها، ثابت شبکه، اندازه دانه و کشش نانولایه های Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه Cu ۸۸ |
| | جدول (۴-۵): محل قله ها، ثابت شبکه، اندازه دانه و کشش برای نانولایه های Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه Si ۸۹ |
| | جدول (۵-۵): محل قله ها، ثابت شبکه، اندازه دانه و کشش نانولایه های Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه Si در دماهای الکترولیت متفاوت ۹۵ |
| ۹۶ | جدول (۶-۵): میزان ترکیبات موجود در آلیاژ Ni-Co-Cu در دماهای الکترولیت مختلف ۹۶ |

جدول (۷-۵): داده‌های حاصل از حلقه‌های پسماند نانولایه های مغناطیسی Ni-Co-Cu رشدیافته

بر زیرلایه Si در الکترولیت با دماهای مختلف ۱۰۰

جدول (۸-۵): مغناطش اشباع اندازه گیری شده و مغناطش اشباع محاسبه شده با رابطه (۱-۵)

برای نانولایه های مغناطیسی Ni-Co-Cu در دماهای الکترولیت متفاوت ۱۰۱

فصل اول

پیش‌گفتار

- مقدمه

- هدف از انجام این پروژه

۱-۱- مقدمه

در سالهای اخیر تهیه لایه های نازک فلزی توجه محققین زیادی را به خود جلب کرده است زیرا این ساختارها خواص مکانیکی، اپتیکی، الکتریکی، مغناطیسی و مغناطوآپتیکی جالب توجهی از خود نشان داده اند [۱]. این ساختارها اکثراً توسط روشهایی بر پایه تکنیک خلاء مانند تبخیر حرارتی^۱ (PVD)، کندوپاش^۲ و روآراستی پرتو مولکولی^۳ (MBE) تولید می شوند. در این روشها یک فلز به منظور تشکیل لایه نازک از طریق تبخیر یا کندوپاش روی سطح زیرلایه انباشت می شود. در روش MBE تحت شرایطی خاص، امکان رشد لایه های اتمی یکی پس از دیگری به منظور تشکیل یک تک بلور تقریباً کامل وجود دارد اما تجهیزات مورد نیاز بسیار پیچیده و گران هستند [۲]. کندوپاش که روشی با پیچیدگی و هزینه کمتر است به صورت گسترده ای برای تولید لایه های نازک و ابرشبهه ها به کاررفته است؛ اگر چه محصولات تولید شده تک بلورهای کاملی نیستند و فصل مشترک تیزی ندارند. با وجود این که الکتروانباشت روشی با قدمت زیاد است ولی در مقایسه با بقیه روشهای رشد بر پایه تکنیک خلاء، کمتر مورد استفاده قرار گرفته است. احتمالاً دلیل آن این است که در این روش تولید لایه های خالص و با کیفیت بالا دور از انتظار بوده است. مزیت این روش نسبت به سایر روشهای انباشت، آهنگ انباشت بالا، سادگی چیدمان، انباشت در دمای اتاق، عدم نیاز به خلاء، هزینه کم و انعطاف پذیری بالا برای تولید لایه هایی با مساحت و شکل اختیاری می باشد.

¹ Evaporation

² Sputtering

³ Molecular beam epitaxy

در میان انواع مختلف لایه های نازک فلزی پس از کشف اثر مغناطوآپتیکی کر^۴ (MOKE)، اثر مغناطومقاومت ناهمسانگرد^۵ (AMR) و اثر مغناطومقاومت بزرگ^۶ (GMR) که در حال حاضر در حسگرهای میدان مغناطیسی و محیطهای ذخیره سازی اطلاعات به کار می رود، لایه های نازک فلزی فرومغناطیسی-دیامغناطیسی توجه زیادی را به خود جلب کردند [۳]. لایه های مغناطیسی تهیه شده به علت دو بعدی بودن، پایان یافتن ناگهانی شبکه بلوری، تغییر ترکیب در فصل مشترکها و سطوحی که می تواند باعث ایجاد حالت‌های الکترونی جایگزیده، افزایش دو قطبی مغناطیسی، ناهمسانگردی مغناطوبلوری و نظم مغناطیسی پیچیده شوند، خواص جدیدی از خود نشان می دهند.

مشکل اصلی در تهیه این نوع لایه ها به روش الکتروانباشت به دست آوردن شرایط بهینه جهت به دست آوردن لایه ای با کیفیت بالاست. خواص سیستمهای لایه گذاری شده به عوامل مختلفی مانند خصوصیات لایه و زیرلایه، مد رشد، عوامل سینماتیکی و ترمودینامیکی، ولتاژ اعمال شده، pH الکتروولیت و دمای آن، ضخامت زوج لایه ها و ضخامت کل بستگی دارد.

۱-۲- هدف از انجام این پروژه

در این پروژه هدف تهیه لایه های نازک Ni و ترکیب آلیاژی Ni-Co-Cu روی بستر مس و سیلیکون به روش الکتروانباشت و از طریق کنترل ولتاژ می باشد. مزیت این روش نسبت به انباشت با کنترل جریان این است که در این روش به علت کنترل بهتر جنبه های الکتروشیمیایی، فصل مشترک های بهتری به دست می آید. در تهیه این لایه ها سه هدف اصلی دنبال شده است: (۱) الکتروانباشت و بررسی روشهای پتانسیومتری برای رشد لایه های نازک؛ (۲) مطالعه سینتیکی لایه ها در ولتاژهای انباشت متفاوت (۳) مطالعه ساختاری و بررسی خواص مغناطیسی این لایه ها که تحت شرایط مختلفی الکتروانباشت شده اند. لذا این پایان نامه دارای پنج فصل عمده و شامل مطالب زیر است:

⁴ Magneto optic Kerr effect

⁵ Anisotropic magnetoresistance

⁶ Giant magnetoresistance

در فصل دوم با معرفی لایه نازک در مورد خواص مورد انتظار زیرلایه، الکتروانباشت، عوامل موثر بر آن مانند خواص ساختاری لایه، زیرلایه و مد رشد لایه، سینماتیک حاکم بر تبلور الکتروشیمیایی و الکتروانباشت لایه ها به صورت تک حمامی و دو حمامی ارائه و بحث خواهد شد.

در فصل سوم به دسته بندی مواد مغناطیسی پرداخته و در خصوص مغناطش و وادارندگی مغناطیسی از روی حلقه های پسماند به بحث می پردازیم. ناهمسانگردی های مغناطیسی، مغناطوسنجی گرادیان نیروی متناوب⁷ (AGFM)، میکروسکوپ نیروی اتمی⁸ (AFM) و پراش پرتو X⁹ (XRD) مباحثی است که در ادامه فصل به آن خواهیم پرداخت.

در فصل چهارم کلیه مراحل ساخت شامل تهیه محلول و آماده سازی زیرلایه های Si و Cu، روشهای پتانسیومتری، مکانیسم رشد بر سطح سیلیکون، منحنی های CV مربوط به زیرلایه های Si و Cu، و نهایتاً روش رشد لایه ها بیان خواهد شد.

در فصل پنجم کلیه لایه هایی که تحت تأثیر عوامل مختلف بر انباشت مانند نوع زیرلایه، ولتاژ انباشت و دمای الکتروولیت تهیه شده اند، با استفاده از پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و مغناطوسنجی گرادیان نیروی متناوب (AGFM) مورد مطالعه و بررسی قرار می گیرند.

⁷ Alternating gradient force magnetometer

⁸ Atomic force microscope

⁹ X-ray diffraction

فصل دوم

الکتروانباشت و عوامل مؤثر بر آن

- مقدمه
- لایه نازک
- زیرلایه
- خواص زیرلایه ها
- عوامل مؤثر بر خواص حالت جامدی
- الکتروانباشت
- فاکتورهای مؤثر بر الکتروانباشت
- سینماتیک حاکم بر الکتروانباشت
- تبلور الکتروشیمیایی
- الکتروانباشت بس لایه ها و ابرشبکه ها

۲-۱- مقدمه

الکتروانباشت یکی از ساده ترین و ارزان ترین روش های متداول برای ساخت لایه های فوق نازک فلزی است که سرآغاز آن به کشف پیل ولتا یعنی تولید الکتروسیته به وسیله واکنشهای شیمیایی در سال ۱۷۹۹ میلادی باز می گردد [۴]. اساس این روش بر پایه قانون فارادی است که مطابق آن مقدار واکنشهای شیمیایی که به موجب شارش جریان به وجود می آیند با مقدار الکتروسیته عبوری متناسب می باشند. الکتروانباشت روشی است که با کمک آن می توان فلز و یا آلیاژی نسبتاً خالص را با اعمال ولتاژ مناسب جهت احیای یونهای فلزی موجود در یک الکترولیت انباشت کرد. الکتروانباشت روشی قوی و چند منظوره است که از آن جهت لایه نشانی، محافظت در برابر خوردگی و ساخت لایه های نازک و بس لایه های فلزی با ضخامت هایی در حد آنگستروم استفاده شده است. احتمالاً اولین کاربرد این روش به احیاء Cu^{+2} از محلول های نمک آن محدود بوده است.

الکتروانباشت مدرن یعنی الکتروانباشت لایه های فلزی نازک جهت حفاظت و تزئین پس از کشف مقدار سیانید برای حمام های انباشت انجام گرفت. اولین انباشت آلیاژی به صورت آلیاژ برنج و برنز نیز احتمالاً هم زمان با آن انجام شده است. لیکن تا سال ۱۹۹۰ کاربرد الکتروانباشت آلیاژها بسیار محدود و در حد آزمایشگاهی بوده است [۱]. مطابق این مرجع اولین کار سیستماتیک بر روی انباشت آلیاژها توسط فریتز اسپیتزر^{۱۰} در سال ۱۹۹۵ منتشر شده است. تاکنون بیش از ۳۰ عنصر جدول تناوبی به

¹⁰ Fritz Spitzer

صورت های مختلف و تحت شرایط مختلف آزمایشگاهی انباشت شده اند [۵]. الکتروانباشت مانند هر روش دیگر فواید و محدودیت های خاص خود را دارد. چند مزیت این روش را می توان به صورت زیر بیان نمود:

- الکتروانباشت تحت فشار و دمای متعارفی انجام می شود.
- قابلیت انعطاف پذیری این روش جهت رشد لایه هایی با مساحت زیاد و شکل اختیاری نسبت به سایر روشهای موجود بر پایه تکنیک خلاء مانند MBE، کندوپاش، انباشت بخار شیمیایی^{۱۱} (CVD) و یا تبخیر حرارتی بسیار زیاد است.
- در این روش امکان رشد ساختارهای روآراست شده وجود دارد.
- این روش به تولید آلیاژهای ناهمگن محدود نمی باشد در نتیجه این امکان فراهم می آید که گستره وسیعی از فلزات یا آلیاژهای مختلف آنها انباشت شوند.
- تجهیزات مورد نیاز در این روش به طور نسبی ارزان است.
- لایه های نازک ایجاد شده در این روش کاربرد زیادی در میکروالکترونیک، اپتیک و نانوتکنولوژی دارند. اما در کنار تمام این فواید می توان از محدود بودن ترکیبات مواد انباشت شونده، لزوم داشتن زیرلایه رسانا یا نیمرسانا به عنوان الکتروود کار، عدم داشتن فصل مشترک بسیار تیز، آلودگیها و مواد ناخالصی موجود در الکتروولیت به عنوان معایب این روش نام برد.
- در این فصل مباحث نظری که برای درک و تجزیه و تحلیل نتایج تجربی حاصل از الکتروانباشت لایه های فلزی ضروری می باشند مورد بررسی قرار می گیرند. با معرفی عبارتهایی مانند لایه نازک^{۱۲} و زیرلایه^{۱۳}، خواص فیزیکی و ساختاری مورد انتظار زیرلایه و عوامل فیزیکی که در فرآیند رشد لایه نازک تأثیر گذارند، مورد بررسی قرار خواهند گرفت. پس از آن روش الکتروانباشت با انواع الکتروودها، فاکتورهای مؤثر بر الکتروانباشت، سینماتیک انباشت، ترمودینامیک انباشت و فرآیندهای اتمی که

¹ Chemical vapor deposition

¹² Thin film

¹³ Substrate

نهایتاً منجر به تبلور الکتروشیمیایی می شوند ارائه می گردد. در پایان فصل الکتروانباشت بس لایه ها و ابرشبهه ها به روش تک حمامی و دو حمامی توضیح داده می شود.

۲-۲- لایه نازک

عموماً لایه نازک بر روی یک نگه دارنده به نام زیرلایه قرار دارد. ساختمان زیرلایه و لایه نازک نسبت به یکدیگر به طور شماتیک در شکل (۱-۲) آمده است.



شکل (۱-۲): ساختمان زیرلایه و لایه نازک نسبت به یکدیگر

لایه های نازک توسط روشهای مختلف لایه نشانی مانند روشهای تبخیر در خلاء، کندوپاش، لیزرپالسی (PLD)^{۱۴}، روآراستی پرتوی ملکولی و روش الکتروانباشت بر روی سطح زیرلایه انباشت می شوند. به عبارت دیگر ماده یا موادی به صورت پوشش دو بعدی بر روی سطح زیرلایه انباشت می شود به طوری که مجموعه این سیستم (زیرلایه + لایه نازک) خواصی را از خود نشان می دهند که ذاتاً متفاوت از خواص لایه و یا زیرلایه به تنهایی است. لایه های مختلف از نظر ضخامت عمدتاً به سه گروه تقسیم می شوند:

الف) لایه های فوق نازک با ضخامت کمتر از 50 \AA

ب) لایه های نازک با ضخامت بین 50 \AA تا 5000 \AA

ج) لایه های ضخیم با ضخامت بیش از 5000 \AA

⁵ Pulsed-laser deposition

با توجه به رشد لایه نازک بر روی زیرلایه می توان دریافت که زیرلایه در لایه نشانی از اهمیت ویژه ای برخوردار است. بنابراین ابتدا زیرلایه و ویژگیهای آن مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

۲-۳- زیرلایه

با توجه به نوع کاربرد و روش رشد، زیرلایه می تواند از مواد مختلفی چون شیشه، سرامیک، نیمرسانا، فلز و غیره انتخاب شود که در مورد الکترواناباشت این زیرلایه ها فقط به رساناها و نیمرساناها محدود می شوند. زیرلایه ها دارای خواصی هستند که انتخاب مناسب آنها باعث بالا رفتن کیفیت و عملکرد دلخواه لایه های نازک می شود. بنابراین برای تولید لایه های نازکی با کیفیت ساختاری بسیار بالا و دارای رشد روآراستی^{۱۵} کافی است بستر مناسبی انتخاب گردد. بنابراین اطلاع از خواص این بستر می تواند در این انتخاب کمک بسزایی نماید.

۲-۴- خواص زیرلایه ها

به طور خلاصه مهمترین خواص زیرلایه ها عبارتند از خواص سطحی، حرارتی، شیمیایی، مکانیکی و خواص حالت جامدی که هر یک به صورت مختصر شرح داده خواهد شد.

۲-۴-۱- خواص سطحی: چون لایه بر سطح زیرلایه انباشت می شود لازم است که سطح بستر عاری از هر گونه آلودگی، ناخالصی و ناهمگنی باشد و میزان خلل و فرج این سطح به حداقل ممکن برسد. به همین منظور باید سطح زیرلایه قبل از لایه نشانی کاملاً تمیز و هموار گردد.

۲-۴-۲- خواص حرارتی: به منظور جلوگیری از پاره شدن و یا چروک شدن لایه، ضریب انبساط گرمایی لایه نازک و زیرلایه باید به هم نزدیک باشند و نباید نسبت به یکدیگر اختلاف زیادی داشته

¹⁵ Epitaxy growth

باشند. همچنین بالا بودن ضریب انبساط گرمایی زیرلایه و مقاوم بودن آن در برابر شوک حرارتی از دیگر ویژگی های حرارتی زیرلایه ها محسوب می شود.

۲-۴-۳- خواص شیمیایی: با توجه به این که احتمال وقوع واکنش شیمیایی بین لایه و زیرلایه در هنگام لایه نشانی و همچنین پس از آن وجود دارد، بنابراین زیرلایه باید چنان انتخاب شود که از لحاظ شیمیایی نسبت به لایه نازک تقریباً خنثی باشد.

۲-۴-۴- خواص مکانیکی: چون زیرلایه بار مکانیکی لایه های پوششی را تحمل می کند باید از استحکام مکانیکی بالایی برخوردار باشد. به علاوه لایه نازک و زیرلایه باید خاصیت ارتجاعی نزدیک به هم داشته باشند. ترد و شکننده بودن زیرلایه باعث می شود که لایه های تشکیل شده دستخوش مشکلات مکانیکی گردند. این مشکلات ممکن است، قبل، بعد و یا در هنگام رشد به وجود آیند.

۲-۴-۵- خواص حالت جامدی: علاوه بر این خواص، خواصی مانند روآراستی، مد رشد لایه، عوامل ترمودینامیکی حاکم بر رشد لایه و ناهماهنگی ثابت شبکه زیرلایه و لایه که منجر به پدید آمدن انرژی کشش می شود نیز تأثیر بسزایی بر خواص و ساختار لایه دارد. اهمیت و گستردگی این موضوع باعث شده است تا این خواص در بخش بعد مورد بررسی و مطالعه قرار گیرد.

۲-۵- عوامل مؤثر بر خواص حالت جامدی

۲-۵-۱- روآراستی

کلمه روآراستی، رشد جهت یافته یک بلور روی بلوری دیگر را توصیف می کند. هنگامی که لایه و زیرلایه از یک نوع ماده باشند روآراستی همگن و در غیر این صورت روآراستی ناهمگن است. سیستم هایی با روآراستی همگن به عنوان مدلی ساده جهت درک اساسی سینماتیک رشد مورد بررسی قرار می گیرند اگر چه در عمل لایه ها دارای روآراستی ناهمگن می باشند. به عنوان نمونه در لایه های نازک مغناطیسی لایه و زیرلایه باید با هم متفاوت باشند یعنی هیچگاه از رشد روآراستی

همگن برای تولید لایه های فوق نازک مغناطیسی استفاده نمی شود [۶]. رشد روآراستی در مراحل اولیه رشد، با هسته بندی سه بعدی صورت می گیرد. ممکن است با افزایش ضخامت لایه و جهت گیری متفاوت و دوباره هسته ها جهت روآراستی نیز تغییر کند. به طور کلی روآراستی به عوامل مختلفی مانند بافت زیرلایه، دمای زیرلایه، آهنگ انباشت، ضخامت لایه، اثرات میدان الکتریکی و روش انباشت بستگی دارد. جهت، میزان کاملی و شرایط انباشت برای رشد روآراستی ماده ای خاص از زیرلایه ای به زیرلایه دیگر و نیز با زیرلایه ای خاص و از ماده ای به ماده دیگر تغییر می کند [۷].

۲-۵-۲- مد رشد

لایه های نازک بسته به کاربرد خاص خود، نیاز به مورفولوژی سطحی متفاوتی دارند. برای مثال در تولید وسایل ذخیره سازی مغناطیسی، سطح لایه باید از نظر اتمی صاف باشد اما لایه های نازکی که به عنوان کاتالیزورهای ناهمگن مورد استفاده قرار می گیرند باید دارای سطحی ناصاف باشند که اندازه و چگالی جزیره ها در آنها به خوبی تعریف شده است. معمولاً دست کاری مورفولوژی لایه های رشد کرده به صورت روآراستی، از طریق کنترل دقیق شرایط رشد صورت می گیرد. برای رسیدن به چنین هدفی اولین نگرانی کنترل مد رشد است. مد رشد، خصوصیات هسته بندی و رشد را مشخص می کند به طوری که این مد به مورفولوژی سطح بستگی دارد [۶].

غالباً سه مد رشد وجود دارد که عبارتند از:

۱- **مد رشد Frank-Van der Merwe**: در این نوع رشد $(n+1)$ امین لایه درست پس از

اینکه رشد لایه (n) ام کامل شده است شروع می شود. بنابراین به آن رشد لایه به لایه نیز

گفته می شود. واضح است که برای رشد لایه به لایه، هسته بندی دو بعدی یک پیش نیاز به

شمار می آید. رشد لایه به لایه ناقص که در آن رشد $(n+1)$ امین لایه قبل از به اتمام

رسیدن رشد لایه (n) ام شروع می شود نیز دائماً به چشم می خورد. در مواردی که

لایه هایی با سطح صاف مورد نظر است این مد رشد، بهترین مد موجود است. در این مد،

وابستگی اتمهای الحاقی به زیرلایه بیش از وابستگی آنها به یکدیگر می باشد [۲].

۲- مد رشد **Volmer-Weber**: این نوع رشد، رشد سه بعدی جزیره ها روی زیرلایه می باشد و

هنگامی رخ می دهد که وابستگی اتمهای الحاقی به زیرلایه کمتر از وابستگی آنها به یکدیگر

می باشد [۲].

۳- مد رشد **Stranski-Krastanov**: این نوع رشد، حالت جالب بینابینی است و در

سیستم هایی مشاهده می شود که در ابتدا به صورت لایه به لایه رشد کرده اند و سپس به

ازای ضخامت های مشخصی به بالا جزیره های سه بعدی در آنها رشد می نمایند. می توان

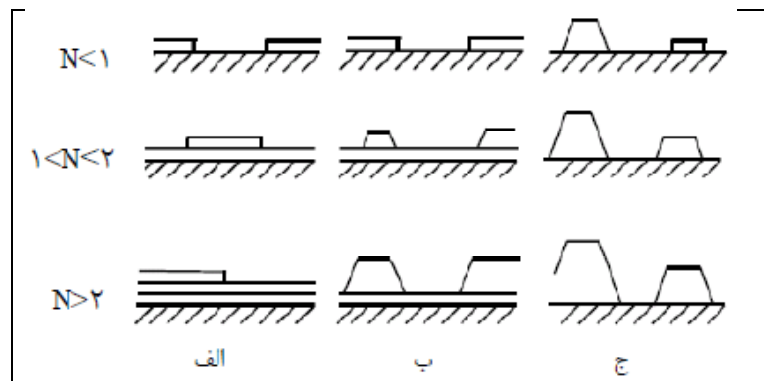
به سادگی آن را به صورت مد لایه به لایه به اضافه جزیره توصیف کرد [۲].

این سه مد رشد که به صورت شماتیک در شکل (۲-۲) نشان داده شده است رشدی متفاوت بر روی

زیرلایه های صاف را توصیف می کنند؛ اگرچه زیرلایه های واقعی همیشه دارای نقص هایی می باشند.

به طور کلی نوع رشد روآراستی فیلم اعم از لایه به لایه، جزیره ای و یا لایه به لایه به اضافه

جزیره ای، توسط انرژی سطحی و سینماتیک فرآیند انباشت تعیین می گردد.



شکل (۲-۲): انواع متفاوت رشد لایه های نازک: مورفولوژی یک لایه در حال رشد برای: الف) مد لایه به لایه

ب) مد لایه به لایه به اضافه جزیره ج) مد جزیره. N تعداد تک لایه هاست.

مد رشد دیگری نیز وجود دارد که معمولاً در دمای بالا مشاهده می شود و در ادامه به عنوان

چهارمین مد رشد معرفی می گردد:

۴- مد رشد Step-Flow: در دمای بالا و ولتاژ نسبتاً پایین حرکت پذیری اتمهای الحاقی

می تواند بسیار زیاد باشد. در این صورت روی یک سطح واقعی همه اتمهای الحاقی انباشت شده به لبه پله های موجود از قبل می رسند و قبل از این که هسته های پایداری تشکیل دهند در آنجا به دام می افتند. بنابراین رشد با عدم حضور هسته بندی مناسب و وجود پله ها مشخص می شود. این مد رشد مد رشد Step-Flow نامیده می شود.

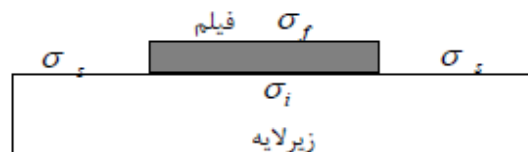
با وجود این که انرژی های سطحی حد تعادل ترمودینامیکی را برای رشد پیش بینی می کنند اما طبق تعریف، رشد لایه یک فرآیند سینماتیک غیرتعادلی است. نوع رشد با توجه به شرایط متفاوت رشد مانند پارامترهای زیرلایه و لایه، آهنگ رشد، دما و غیره مشخص می گردد. در ادامه در مورد برخی از عوامل که بر نوع رشد تأثیر گذارند و حتی می توانند این فرآیند را کنترل نمایند بحث خواهد شد.

۲-۵-۳- معیار ترمودینامیکی مد رشد

معیار ترمودینامیکی که بیانگر چگونگی رشد تحت شرایط تعادل است با رابطه زیر بیان می شود [۶]:

$$\Delta\sigma = \sigma_f + \sigma_i - \sigma_s \quad (1-2)$$

در این رابطه σ_s انرژی آزاد سطحی زیرلایه، σ_i انرژی آزاد سطحی فصل مشترک و σ_f انرژی آزاد سطحی لایه می باشد. در این معیار از انرژی کشش لایه چشم پوشی شده است. شکل (۲-۳) نمایی از یک لایه و زیرلایه به همراه انرژیهای مربوط به آنها را نشان می دهد.



شکل (۲-۳): موقعیت زیرلایه و لایه نازک نسبت به هم که در آن σ_s انرژی آزاد سطحی زیرلایه σ_i انرژی آزاد فصل مشترک و σ_f انرژی آزاد سطحی لایه می باشد.

اگر $\Delta\sigma \leq 0$ باشد، وابستگی اتمهای الحاقی به زیرلایه بیش از وابستگی آنها به یکدیگر می باشد و در نتیجه لایه برای به حداقل رساندن انرژی خود تمایل به گسترده شدن بر سطح زیرلایه دارد. تحت این شرایط مد رشد لایه به لایه خواهد شد. اما اگر $\Delta\sigma \geq 0$ باشد، در این صورت وابستگی اتمهای الحاقی به یکدیگر بیش از وابستگی آنها به زیرلایه می باشد و در این حالت مد رشد جزیره ای حاکم خواهد شد. باید توجه داشت که ممکن است انرژی لایه جمله های دیگری مانند انرژی کشش که به صورت خطی با افزایش ضخامت لایه افزایش می یابد نیز داشته باشد. پس از افزودن این انرژی به $\Delta\sigma$ این امکان وجود دارد که به ازای ضخامت مشخصی $\Delta\sigma$ کمتر از صفر باشد و پس از آن بزرگ تر از صفر شود. در این حالت معمولاً رشد به صورت لایه به لایه به اضافه جزیره حاصل می گردد (جزیره های سه بعدی روی لایه ها تشکیل می شوند) [۶].

۲-۵-۴- انرژی ناشی از کشش و رشد لایه به لایه به اضافه جزیره

در ارائه معیار ترمودینامیکی برای انواع مختلف رشد، از اثر انرژی کشش بر رشد چشم پوشی شد. در این بخش تأثیر این انرژی بر مکانیزم رشد بررسی می گردد. در روآراستی ناهمگن معمولاً زیرلایه و لایه انباشت شده ثابت های شبکه متفاوتی دارند که در نتیجه آن یک ناهماهنگی بین لایه و زیرلایه به وجود می آید. این ناهماهنگی به صورت تفاضل نسبی ثابت های شبکه زیرلایه یعنی a_s و لایه یعنی a_f تعریف می شود [۶]:

$$f = \frac{a_s - a_f}{a_f} \quad (۴-۲)$$

نقش اصلی این ناهماهنگی را می توان بدین صورت توصیف کرد. برای سیستمی شامل لایه و زیرلایه با $\Delta\sigma > 0$ ، اگر هیچ ناهماهنگی وجود نداشته باشد رشد به صورت لایه به لایه خواهد بود. هنگامی که اثر این ناهماهنگی افزوده می شود، لایه در ابتدا مجبور به تطبیق دادن خود با شبکه زیرلایه می شود که این باعث به وجود آمدن کششی برابر f می گردد. با افزایش ضخامت لایه از آنجا که

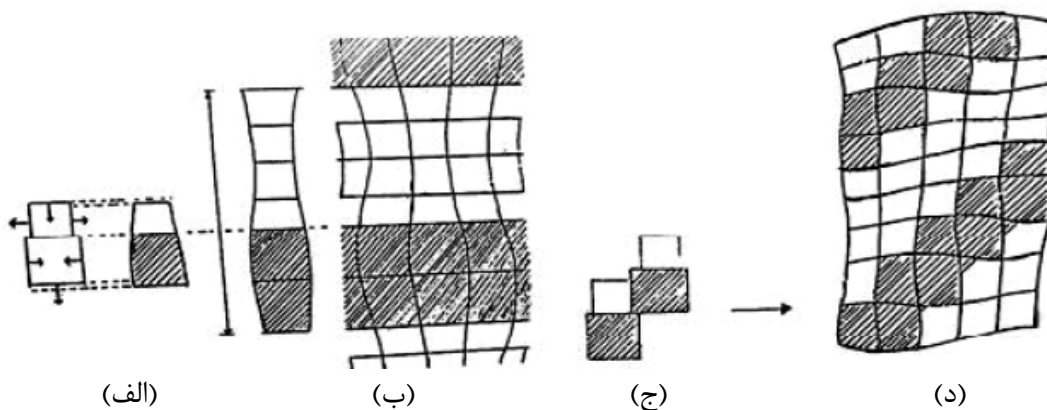
انرژی کشش می تواند توسط میدان کشش غیر همسان القا شده توسط آرایه های جزیره ای کاهش یابد، جزیره ها تشکیل خواهند شد [۸]. حال مد رشد به مد لایه به لایه به اضافه جزیره تبدیل می شود. در واقع اثر این بی تناسبی بسیار پیچیده تر است زیرا اولاً میدان کشش و بنابراین انرژی کل سیستم به خواص جزیره ها مثل شکل، اندازه و چگالی جزیره بستگی دارد و ثانیاً انرژی آزاد سطحی و انرژی آزاد فصل مشترک به خصوص برای لایه های فوق نازک به ضخامت لایه وابسته اند. پارامترهای شبکه عناصر واسطه فلزی و نیز فلزاتی که به طور متداول در رشد روآراستی به عنوان زیرلایه به کار برده می شوند در جدول (۱-۲) ارائه شده است [۹].

جدول (۱-۲): پارامترهای شبکه بر حسب Å برای فلزات واسطه مغناطیسی و فلزاتی که به صورت متداول برای رشد روآراستی به عنوان زیرلایه به کار می روند.

| | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|--------------------|
| Cr(bcc) | Fe(bcc) | Ta(bcc) | W(bcc) | Mo(bcc) | - |
| ۲,۸۸ | ۲,۸۷ | ۳,۳۰ | ۳,۱۶ | ۳,۱۵ | - |
| Al(fcc) | Ag(fcc) | Au(fcc) | Pt(fcc) | Pd(fcc) | Rh(fcc) |
| ۴,۰۵ | ۴,۰۹ | ۴,۰۸ | ۳,۹۲ | ۳,۸۹ | ۳,۸۰ |
| Fe(fcc) | Co(fcc) | Ni(fcc) | Cu(fcc) | Diamond | Cu ₃ Au |
| ۳,۹۵ | ۳,۵۵ | ۳,۵۲ | ۳,۶۱ | ۳,۵۷ | ۳,۷۴۵ |
| Co(hcp) | Ru(hcp) | Re(hcp) | Ti(hcp) | - | - |
| ۲,۵۱ | ۲,۷۱ | ۲,۷۶ | ۲,۹۵ | - | - |

شکل (۲-۴) (الف) تا (د) شماتیک چگونگی همخوانی دو پارامتر شبکه با اندکی تفاوت در اندازه را در فصل مشترک یک بس لایه متشکل از دو عنصر نشان می دهد. همانطور که در شکل مشاهده می شود عنصری با ثابت شبکه بزرگتر در موازات فصل مشترک فشرده می شود و در جهت عمود بر آن گسترش می یابد. برای عنصری با ثابت شبکه کوچکتر عکس این اتفاق رخ می دهد. شکلهای (۲-۴) (ب) و (ج) نشان می دهد که چگونه این تغییر شکل می تواند منجر به یک کج دیسی متناوب در شبکه شود. شکل (۲-۴) (د) نشان می دهد که به منظور کاهش بیشتر

استرس های وارد بر لایه یک سلول کوچک و یک سلول بزرگ در راستای جانبی با هم همسایه می شوند و این موضوع ایجاد فصل مشترک های سراشیب با توجه به صفحات اتمی یعنی صفحه زیرلایه را بیان می کند [۱۰].



شکل (۲-۴): نمایش شماتیک تناسب دو ثابت شبکه با اندکی اختلاف در فصل مشترک

تا اینجا در مورد اصول ترمودینامیکی رشد بحث شده است، لیکن برای درک عمیق رشد لایه علاوه بر اصول ترمودینامیکی باید فرآیندهای سینماتیکی و اتمی نیز مورد بحث قرار گیرند زیرا غالباً رشد در شرایطی بسیار دورتر از شرایط تعادل اتفاق می افتد و در این صورت روند رشد شدیداً تحت تأثیر فرآیندهای سینماتیکی قرار می گیرد. با توجه به این که روش رشد مورد استفاده در این پروژه الکتروانباشت بوده است ابتدا این روش و عوامل مؤثر بر آن به صورت مختصر معرفی خواهند شد و سپس سینماتیک انباشت و فرآیندهای اتمی که نهایتاً منجر به تبلور الکتروشیمیایی می شوند مورد بررسی و مطالعه قرار خواهند گرفت.

۲-۶- الکتروانباشت

الکتروانباشت در یک حمام که شامل الکترولیت و دو یا سه الکتروود می باشد، انجام می شود. الکترولیت معمولاً آبی، غیرآبی یا ماده رسانای مذابی است که در آن جریان توسط حرکت یونهای

فلزی عناصر مورد انباشت در مدار ایجاد می گردد. الکترودها معمولاً فلز، یا نیمرسانا هستند و می توانند جامد یا مایع باشند. یکی از این الکترودها به عنوان آند (الکتروود ثانویه¹⁶ SE) و دیگری به عنوان کاتد (الکتروود کار¹⁷ WE) و سومی نیز به عنوان الکتروود مرجع¹⁸ (RE) در نظر گرفته می شود که در ادامه به جزئیات آن پرداخته خواهد شد.

۲-۶-۱- الکتروولیت

الکتروولیت محلولی رسانا است که محیط بین الکترودها را در درون پیل تشکیل می دهد و شامل تمام یون های فلزی عناصر مورد انباشت بر روی WE می باشد. الکتروولیت می تواند شامل یون های دیگری از جمله عوامل کمپلکس کننده و بافرها که باعث افزایش رسانایی محلول می گردد نیز باشد. بنابراین وجود این عوامل مقاومت الکتریکی بین WE و SE را کاهش می دهد که این امر منجر به کاهش افت پتانسیل بین این الکترودها می گردد.

۲-۶-۲- انواع الکترودها

- **الکتروود کار:** الکتروود کار می تواند یک ورقه فلزی یا یک لایه نازک فلزی نشانده شده روی یک نگهدارنده باشد که به پتانسیل منفی وصل می شود. در مجاورت این الکتروود یونهای منفی با گرفتن الکترون از این چشمه سرشار از الکترون احیا شده و بر روی آن انباشت می شوند. این الکتروود نباید تمایلی به واکنش شیمیایی با الکتروولیت داشته باشد.
- **الکتروود ثانویه:** این الکتروود به پتانسیل مثبت باطری وصل می شود و به همراه WE جریان مورد نیاز را فراهم می کند. از طرفی SE باید چنان انتخاب شود که هیچ گونه واکنش شیمیایی با محلول نداشته باشد. در سلولهای آزمایشگاهی، الکتروود ثانویه یک رسانای بسیار

¹⁶ Secondary electrode

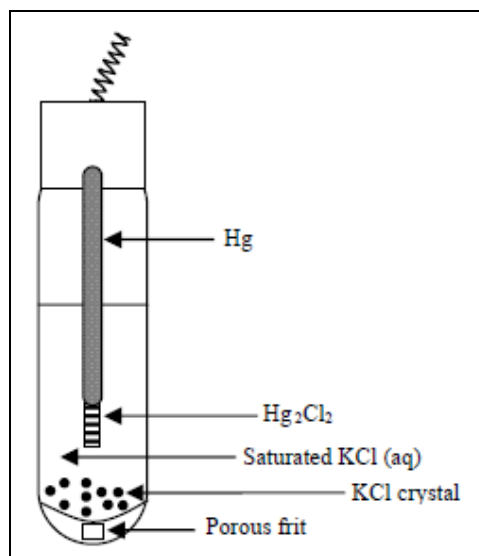
¹⁷ Working electrode

¹⁸ Reference electrode

خوب مانند پلاتین است. این الکتروود سطحی برای تعادل واکنش هایی که در سطح الکتروود کار رخ می دهند، فراهم می کند و به تدابیر خاصی مانند سونش کردن نیازی ندارد. برای پشتیبانی جریان تولید شده در WE سطح SE باید برابر یا بزرگ تر از سطح WE باشد. در حین هر آزمایش الکتروشیمیایی یک واکنش اکسایشی-کاهشی در سطح الکتروود ثانویه رخ می دهد. محصولات این واکنش می تواند به WE نشر پیدا کند و مزاحم اکسایش-کاهش در آن ناحیه شود. برای جلوگیری از این مزاحمت باید فاصله بین WE و SE به اندازه کافی بزرگ باشد [۱۱].

- **الکتروود مرجع:** به منظور کنترل اختلاف پتانسیل بین الکتروولیت و WE و نیز به دست آوردن انباشتی با کیفیت بالا از RE استفاده می شود. نقش این الکتروود فراهم ساختن پتانسیلی ثابت روی سطح الکتروود کار نسبت به محلول مجاورش است. در واقع این پتانسیل مستقل از جریان تولید شده بین WE و SE می باشد. از آن جا که هیچ جریانی از RE عبور نمی کند بنابراین پتانسیل آن نسبت به پتانسیل الکتروولیت تغییر نمی نماید و پلاریزه نمی شود. پتانسیل یک RE خوب نسبت به دما و زمان ثابت و غیر قابل تغییر است. این الکتروود معمولاً در نزدیکی WE قرار می گیرد و رسالت آن تغییر در اختلاف پتانسیل بین WE و محلول مجاور آن است. RE به کار گرفته شده در این تحقیق الکتروود جیوه اشباع^{۱۹} (SCE) می باشد که محلول داخل آن KCl اشباع است. شکل (۲-۴) نمایی شماتیک از این الکتروود مرجع را نشان می دهد.

¹⁹ Saturated calomel electrode



شکل (۲-۴): نمای شماتیک الکتروود مرجع جیوه اشباع

۲-۷- فاکتورهای مؤثر بر الکتروانباشت

کمیت‌های فیزیکی و شیمیایی مهمی وجود دارند که می‌توانند بر کیفیت لایه نازک تهیه شده به روش الکتروانباشت مؤثر باشند. این پارامترها شامل غلظت یونهای فلزی در الکترولیت، دما و pH الکترولیت، بهره جریان، پتانسیل انباشت، چگالی جریان، شکل هندسی و فاصله بین الکترودها، مواد افزودنی و کمپلکس کننده‌ها (برای تغییر پتانسیل انباشت) و نیز تمیزی سطح زیرلایه می‌باشند. هر یک از این پارامترها به نحوی می‌توانند روآراستی و خصوصیات لایه همانند اندازه دانه‌ها، خلل و فرج^{۲۰}، استرس و چسبندگی، یکنواختی و ترکیب لایه را تحت تأثیر قرار دهند. اثرات این پارامترها بر روی کیفیت لایه را می‌توان به این صورت شرح داد: غلظت یونی را می‌توان به عنوان عامل مؤثری در تهیه یک لایه آلیاژی یا بس لایه ای از طریق روش تک حمامی در نظر گرفت. برای دست یابی به لایه ای با کیفیت بالا باید فاکتورهای همچون غلظت یونها، pH الکترولیت و پتانسیل انباشت بهینه شوند. پتانسیل بهینه^{۲۱} با pH تغییر می‌کند و می‌تواند تحت تأثیر دمای الکترولیت نیز قرار گیرد.

²⁰ Porosity

²¹ Optimum potential

دمای الکترولیت روی واکنشهای شیمیایی، مقاومت الکترولیت و در نتیجه جریان گذرنده از حمام برای یک ولتاژ خاص تأثیرگذار است. pH الکترولیت اندازه گیری غلظت یون هیدروژن در الکترولیت است که با رابطه زیر تعیین می شود [۴]:

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] \quad (۶-۲)$$

pH الکترولیت را می توان با اضافه کردن بافرها کنترل کرد. با توجه به رابطه بالا هنگامی که غلظت یون هیدروژن افزایش می یابد، pH محلول کاهش می یابد و خاصیت اسیدی محلول بیشتر می شود. معمولاً تولید گاز هیدروژن یکی از واکنشهای مزاحمی است که در الکترولیز صورت می گیرد و توسط واکنش زیر داده می شود:



به علاوه تولید این گاز از الکترولیز^{۲۲} آب نیز ناشی می شود که در این صورت:



اثر تولید گاز هیدروژن در هنگام استفاده از pH پایین و پتانسیل (منفی) زیاد قابل توجه است زیرا در این صورت جریان دارای دو مؤلفه می باشد. یک مؤلفه، جریان ناشی از احیای یون های فلزی است و مؤلفه دیگر، جریان ناشی از یون های هیدروژن می باشد. در این صورت مقدار واقعی فلز انباشت شده برابر مقدار محاسبه شده مطابق قانون فارادی نخواهد بود. نسبت بین مقدار واقعی و مقدار محاسبه شده فلز انباشت شده بهره جریان نامیده می شود که معمولاً کمتر از ۱۰۰٪ است. از طرفی محلولهایی با pH پایین توان پرتاب کنندگی بالایی دارند و این موضوع یکنواختی انباشت را بهتر کنترل می کند بنابراین pH محلول باید بهینه گردد.

عامل مهم دیگر چگالی جریان است که به صورت جریان جاری بر واحد سطح انباشت تعریف می شود. مقدار چگالی جریان با پتانسیل انباشت تغییر کرده و می تواند مورفولوژی سطح و ساختار بلوری محصول را تحت تأثیر قرار دهد. برای داشتن رشدی مطلوب، چگالیهای جریان کم ترجیح داده

²² Electrolysis

می شود. به منظور انباشت لایه ای با ضخامت و ترکیب یکنواخت باید چگالی جریان در سطح الکتروود کار یکنواخت باشد. با انتخاب هندسه و فواصل مناسب بین الکتروودها به گونه ای که میدان الکتریکی متقارنی بین آنها برقرار گردد می توان چگالی جریان یکنواختی در سطح WE به وجود آورد. عامل مهم دیگر در تعیین کیفیت لایه انباشت شده (به خصوص در چگالیهای جریان پایین) استفاده از یک زیرلایه مناسب به عنوان WE است. از آن جا که مواد مختلف خواص فیزیکی و شیمیایی مختلفی دارند و این موضوع بر ساختار لایه تأثیرگذار است این انتخاب می تواند بسیار اهمیت داشته باشد [۵].

۲-۸- سینماتیک حاکم بر الکتروانباشت

اکنون پس از معرفی الکتروانباشت و فاکتورهای مؤثر بر آن سینماتیک این روش مورد مطالعه قرار می گیرد. در این بخش ابتدا مکانیسم انتقال جرم و انواع مختلف آن و همچنین چگونگی انتقال الکترون به یون ها بررسی خواهد شد و سپس نتیجه تمام این عوامل در مبحث تبلور الکتروشیمیایی به کار گرفته خواهد شد.

۲-۸-۱- مکانیسم انتقال جرم

حرکت ماده از جایی به جای دیگر در الکتروولیت را انتقال جرم گویند. این انتقال در اثر اختلاف پتانسیل شیمیایی یا الکتریکی بین دو محل و یا از حرکت یک عنصر حجمی در محلول ناشی می شود. این پدیده نقشی اساسی در همه فرآیندهای الکتروانباشت به عهده دارد. هنگامی که الکتروودی در محلول فرو برده می شود، بلافاصله یک حالت تعادل به وجود خواهد آمد. در غیاب میدان الکتریکی خارجی هیچ انباشتی صورت نخواهد گرفت. بعد از اعمال یک پتانسیل خارجی ناحیه ای مرزی در فصل مشترک WE و محلول شکل می گیرد و جریان به وسیله یون های درون محلول حمل می شود، به این ترتیب یونهای مثبت به سمت کاتد حرکت می کنند. جابجایی یونهای فلزی

(انتقال جرم) در داخل الکترولیت عمدتاً با سه فرآیند پخش^{۲۳}، مهاجرت^{۲۴} و همرفت^{۲۵} صورت می پذیرد که در ادامه مورد بررسی قرار خواهند گرفت [۴].

۲-۸-۱-الف- فرآیند پخش

به حرکت یونها تحت تأثیر گرادیان غلظت جریان پخش گویند و معمولاً هنگامی رخ می دهد که یک تغییر شیمیایی در سطح الکتروود وجود داشته باشد (در اثر اکسیداسیون یا احیاء). واکنش الکتروودی، ماده اولیه را به محلول تبدیل می کند و در نتیجه همواره در مجاورت سطح الکتروود یک لایه مرزی با ضخامت کمتر از 10^{-2} cm پدید می آید و معمولاً فرآیند پخش بستگی به فاصله از سطح الکتروود دارد. هنگامی که غلظت یونها در این ناحیه کم است می توان پخش را کنترل نمود. اگر تمام یونهای به وجود آمده در این ناحیه به سرعت مصرف شوند انباشت ما انباشتی با جریان پخش محدود^{۲۶} است. چگالی شار یونی از نوع n که بر حسب $\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ بیان می شود، با قانون فیک^{۲۷} بیان می شود [۴].

$$N_{n(\text{diff})} = -D_n \nabla C_n \quad (۹-۲)$$

که D_n و C_n به ترتیب غلظت و ضریب پخش یون نوع n می باشند.

۲-۸-۱-ب- فرآیند مهاجرت

به حرکت یون ها تحت تأثیر میدان الکتریکی خارجی جریان مهاجرت گویند. این میدان معمولاً با اعمال یک اختلاف پتانسیل مشخص بین الکتروودها ایجاد می گردد. در این فرآیند بار از درون محلول می گذرد و جریان الکترون های درون مدار بیرونی، با عبور از درون محلول و بین الکتروودها موازنه می شود. معمولاً با اعمال یک اختلاف پتانسیل بین کاتد و آند نیروی الکتریکی بر یون ها (کاتیونها و

²³ Diffusion

²⁴ Migration

²⁵ Convection

²⁶ Diffusion-limited current

²⁷ Fick law

آنیون ها^{۲۸}) وارد می گردد که باعث حرکت آنها در میان الکترولیت می شود و در نتیجه یک جریان الکتریکی بین الکترودها برقرار می گردد. نیروهای هدایت کننده فرآیند مهاجرت کاملاً الکترواستاتیکی می باشند و در بیشتر آزمایش های مربوط به الکتروانباشت، مهاجرت در بیرون لایه مرزی در مجاورت سطح الکتروود کار که گرادیان غلظت تقریباً صفر می شود نقش اصلی را ایفاء می کند. چگالی شار مهاجرت یونی از نوع n با رابطه زیر داده می شود [۴].

$$N_{n(mig)} = -Z_n \mu_n F C_n \nabla \varphi \quad (10-2)$$

که Z_n تعداد پروتونهایی است که توسط یونهای نوع n حمل می شود، μ_n تحرک پذیری^{۲۹}، F ثابت فارادی و φ پتانسیل الکترواستاتیکی است.

۲-۸-۱-ج- فرآیند همرفت

به حرکت یونها تحت تأثیر نیروهای مکانیکی مانند نیروهای کششی و هیدرودینامیکی و یا چرخشی جریان همرفت گویند.

چگالی شار همرفت برای یونی از نوع n با رابطه زیر داده می شود :

$$N_{n(con)} = C_n V \quad (11-2)$$

که V سرعت توده الکترولیت می باشد.

چگالی شار کل گونه های یونی می تواند در معادله نرنست - پلانک خلاصه شود [۴]:

$$N_n = D_n \nabla C_n - Z_n \mu_n F C_n \nabla \varphi + C_n V \quad (12-2)$$

۲-۸-۲- نظریه جنبشی انتقال بار

پس از اینکه یونها با سه مکانیزم ذکر شده در بخش پیش به سطح کاتد می رسند، با فرآیند انتقال الکترون از کاتد به یونهای فلزی مواجه می شویم. در ادامه به تفصیل این موضوع خواهیم پرداخت.

²⁸ Cations and Anions

²⁹ Mobility

۲-۸-۲-الف- بررسی یک واکنش الکتروشیمیایی

واکنش الکتروشیمیایی یک فرآیند شیمیایی است که در آن با اعمال یک پتانسیل یک یا چند الکترون به سطح الکتروود کار انتقال می یابند و از طرفی یونهای مثبت فلزی به سمت این الکتروود روانه خواهند شد و با جذب این الکترونها بر روی کاتد انباشت می شوند. واکنشهای زیر در اطراف کاتد و آند رخ می دهند:



در روابط بالا M اتم یک عنصر فلزی، n تعداد الکترونها، M^{n+} یون آبی فلزی^{۳۰} و M_s اتم یک فلز را نشان می دهد. جریانی را که شامل شارش الکترونها از یک الکتروود به الکتروولیت می باشد جریان کاتدی یا جریان احیاء می گویند ولی جریانی را که در اثر شارش الکترونها از الکتروولیت به الکتروود صورت می گیرد جریان آندی یا جریان اکسیداسیون گویند. از آنجا که در الکتروانباشت جریان کاتدی از اهمیت بیشتری برخوردار است در ادامه این نوع جریان مورد بررسی قرار می گیرد [۱۱].

۲-۸-۲-ب- جریان کاتدی یا انتقال الکترون از کاتد به یونها

برای درک بهتر الکتروانباشت باید فرآیند انتقال الکترون از کاتد به یون ها مورد مطالعه قرار گیرد. به عنوان مثال واکنشی شیمیایی را در اطراف الکتروود WE بررسی می کنیم:



در این رابطه O یون فلزی، R اتم فلزی (که O به R در محلول احیا می شود) و n تعداد الکترونهای مبادله شده می باشد. هنگامی که سلول از حالت تعادل خارج می شود، یک جریان داخلی به وجود

³⁰ Aqueous metallic ion

می آید. اما هنگامی که هیچ جریانی از سلول عبور نمی کند پتانسیل کاتد به مقداری می رسد که به

پتانسیل تعادلی (φ_{eq}) معروف است و با معادله نرنست^{۳۱} تعیین می گردد [۴]:

$$\varphi_{eq} = \varphi_s + \frac{RT}{nF} \ln C_0/C_R \quad (۱۶-۲)$$

در این رابطه φ_s پتانسیل استاندارد یون های O و R ، \hat{R} ثابت گاز کامل، T دمای مطلق گاز، F ثابت فارادی (96485 C mol^{-1}) و C_0 و C_R به ترتیب غلظت یونهای O و R می باشند. پتانسیل یک الکتروستات استاندارد به صورت پتانسیل بین آن الکتروستات در محلول یک مولار از یونهای خودش نسبت به الکتروستات هیدروژن استاندارد در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد تعریف می شود. واکنش نیم سلی^{۳۲} که در الکتروستات هیدروژن استاندارد اتفاق می افتد به صورت زیر است.



الکتروستات هیدروژن استاندارد صفحه پلاتینی کوچکی است که معمولاً در محلول اسیدی مثل اسید سولفوریک ۲۰٪ نگهداری می شود. به دلیل این که در هنگام آزمایش مقدار زیادی هیدروژن در اطراف سیم پلاتینی متصل به صفحه پلاتینی متصاعد می گردد، از نظر عملی استفاده از الکتروستات هیدروژن استاندارد مناسب نیست. همانطور که قبلاً اشاره شد فرآیند رشد، فرآیندی غیر تعادلی است. برای به دست آوردن جریان انباشت باید اختلاف پتانسیل اندازه گیری شده بین WE و RE از مقدار تعادلی φ_{eq} به φ_{ext} که توسط رابطه زیر داده می شود تغییر کند:

$$\varphi_{ext} = \varphi_{eq} + \eta + iR \quad (۱۸-۲)$$

در این رابطه φ_{ext} پتانسیل اعمال شده خارجی بین کاتد و آند، R مقاومت محلول، iR افت پتانسیل ناشی از مقاومت محلول بین دو الکتروستات است و η را می توان به صورت زیر نوشت [۱۱]:

$$\eta = \varphi - \varphi_{eq} \quad (۱۹-۲)$$

φ پتانسیل مشخصه الکتروستات کار (WE) است. هم iR و هم η به صورتهای مختلفی با جریان تغییر می کنند. به منظور کنترل پتانسیل WE که امری ضروری جهت انباشت لایه ای یکنواخت می باشد

³¹ Nernst equation

³² Half-cell

باید افت پتانسیل (iR) بین WE و RE کمترین مقدار ممکن را داشته باشد و این امر با قرار دادن RE در فاصله ای مناسب و نزدیک به WE امکان پذیر می باشد. پتانسیوستا^{۳۳} جریانی بین WE و SE ایجاد می کند تا اختلاف پتانسیل بین WE و RE در یک مقدار ثابت نگه داشته شود. معمولاً این کار از طریق یک منبع تغذیه DC و یک مدار پشتوانه^{۳۴} صورت می گیرد و هیچ جریانی از RE عبور نمی کند و پتانسیل آن نسبت به الکترولیت ثابت می ماند و در نتیجه الکترود مرجع در طول آزمایش هیچ واکنشی از خود نشان نمی دهد.

در بیشتر آزمایشات، RE الکترود جیوه اشباع (SCE) می باشد که محلول داخل آن KCl اشباع است و پتانسیل آن بر حسب الکترود هیدروژن استاندارد^{۳۵} (SHE) $+0.242$ V می باشد. در جدول (۲-۲) پتانسیل تعدادی از الکترودهای مرجع آمده است [۵]. همچنین در جدول (۳-۲) پتانسیل الکترود استاندارد تعدادی فلز نسبت به SHE و SCE آمده است [۵].

جدول (۲-۲): پتانسیل الکترودهای مرجع در حمامهای آبی و دمای ۲۹۸ K

جدول (۳-۲): پتانسیل الکترود استاندارد تعدادی از فلزات نسبت به SHE و SCE [۵]

| پتانسیل (V) نسبت به SHE | نام | محلول | الکترود |
|-------------------------|--------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| +۰.۹۸ | Mercurous oxide | 1mol L^{-1} NaOH | Hg/HgO |
| +۰.۱۹۷ | Mercurous oxide | KCl اشباع | Ag/AgCl |
| +۰.۲۴۲ | Silver Chloride | KCl اشباع | Hg/Hg ₂ Cl ₂ |
| +۰.۲۸۰ | SCE | 1mol L^{-1} KCl | Hg/Hg ₂ Cl ₂ |
| +۰.۶۴۰ | Mercurous sulphate | K ₂ SO ₄ اشباع | Hg/Hg ₂ SO ₄ |

³³ Potentiostat

³⁴ Feedback circuit

³⁵ Standard hydrogen electrode

جدول (۳-۲): پتانسیل الکتروود استاندارد تعدادی از فلزات نسبت SCE و SHE [۵]

| واکنش الکتروود | پتانسیل (V) بر حسب SHE | پتانسیل (V) بر حسب SCE |
|---|------------------------|------------------------|
| $\text{Pt}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Pt}$ | $\sim + 1,2$ | $\sim + 0,9585$ |
| $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cu}$ | $+ 0,3402$ | $+ 0,0987$ |
| $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- (\text{sat. KCl})$ | $+ 0,2415$ | $0,0000$ |
| $2\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{H}_2$ | $0,0000$ | $- 0,2415$ |
| $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Ni}$ | $- 0,23$ | $- 0,4715$ |
| $\text{Co}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Co}$ | $- 0,28$ | $- 0,5215$ |

هر چه پتانسیل الکتروود استاندارد فلز بیشتر باشد آسان تر احیاء شده و به فلز خنثی تبدیل می شود. بر طبق مقادیر داده شده در جدول (۳-۲)، Cu^{2+} دارای پتانسیل الکتروود استاندارد مثبت تری نسبت به Co^{2+} است. بنابراین Cu^{2+} نسبت به Co^{2+} تمایل بیشتری به جذب دو الکترون دارد و در نتیجه به راحتی احیا شده و بر روی کاتد انباشت می گردد.

۲-۹- تبلور الکتروشیمیایی

تبلور الکتروشیمیایی^{۳۶} به مطالعه هسته بندی و رشد بلور در سیستمهای الکتروانباشت مربوط می شود. رشد بلور در یک سلول الکتروشیمیایی بسیار پیچیده می باشد و تنها در بالای یک حد بحرانی برای اندازه خوشه ها است که فرآیند رشد بر بازگشت دوباره یون های رسیده به فصل مشترک در منطقه مرزی به درون محلول غالب می شود. یونهای فلزی در الکتروولیت ممکن است، تحت شرایط خاصی روی سطح کاتد یکی شوند که در این صورت خوشه های پایدار با جذب بیشتر اتم های الحاقی تشکیل می شوند.

مراحل اصلی تشکیل یک بلور بر روی زیرلایه عبارتند از:

۱- حرکت یونها به طرف سطح الکتروود با استفاده از پخش، مهاجرت یا همرفت.

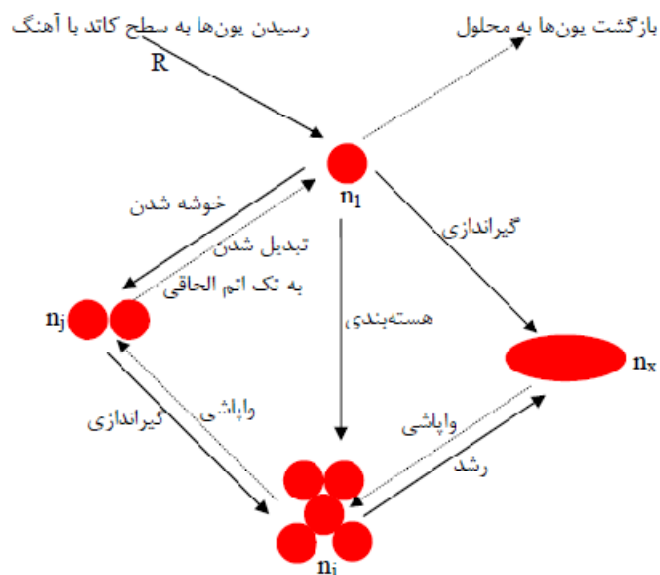
³⁶ Electrocrystallization

- ۲- انتقال الکترون از الکتروود به یونهای داخل الکتروولیت.
- ۳- کاهش جزئی یا کلی لایه حلال پوشی^{۳۷} که موجب تشکیل اتمهای الحاقی^{۳۸} می شود.
- ۴- پخش سطحی اتمهای الحاقی تا زمان رسیدن به مکان مناسب.
- ۵- خوشه ای شدن^{۳۹} اتمهای الحاقی برای تشکیل هسته های بحرانی روی سطح الکتروود یا روی ماده انباشت شده قبلی.
- ۶- قرارگیری اتمهای الحاقی در مکانهای شبکه.
- ۷- رشد ویژگیهای بلوری و شکل ظاهری ماده انباشت شده.
- شکل (۲-۵) فرآیندهای تشکیل یک بلور را به صورت شماتیک نشان می دهد. فرآیندهای ناخواسته با خط چین نشان داده شده اند. n_1 چگالی اتم های الحاقی تک می باشد که با آهنگ رسیدن یون ها به سطح زیر لایه (R)، زمان مشخصه برای هسته بندی (τ_n) و زمان مشخصه گیراندازی پخش (τ_c) توسط خوشه های پایدار n_x تعیین می گردد. این خوشه های پایدار با افزوده شدن یک اتم الحاقی دیگر به یک خوشه بحرانی n_i تشکیل می شوند. گیراندازی یک تک اتم الحاقی توسط خوشه های پایدار منجر به رشد آنها می شود. خوشه های n_j نیز یا واپاشی کرده و به صورت اتمهای الحاقی تک درآمده و یا با جذب اتم های الحاقی بیشتر به هسته های پایدار تبدیل می شوند. در کنار تمام فاکتورهای مؤثر در رشد لایه می توان در مورد اثر دما بر تمام این فرآیندها بحث نمود. با افزایش دمای محلول ضریب پخش و نیز شار ماده ای که باید انباشت شود افزایش می یابد. حرکت پذیری اتم های الحاقی بیشتر می شود و بنابراین به نظر می رسد که ماده در حال انباشت باید سریعتر هسته بندی کند. بنابراین تغییر دما می تواند بر چگالی و اندازه هسته بندی مؤثر باشد. به طوری که هر چه این چگالی بیشتر باشد رشد لایه به لایه بهتری خواهیم داشت [۴].

³⁷ Solvation sheath

³⁸ Ad-atoms

³⁹ Clustering



شکل (۲-۵): نمایی از چگونگی رشد بلور در سیستم‌های الکتروانباشت [۶]

چهار مرحله آخر فرآیند انباشت یعنی پخش سطحی اتم‌های الحاقی تا زمان رسیدن به مکان مناسب، خوشه ای شدن اتم‌های الحاقی برای تشکیل هسته های بحرانی روی سطح الکتروود یا روی ماده انباشت شده قبلی، قرارگیری اتم‌های الحاقی در مکانهای شبکه و رشد ویژگیهای بلوری و شکل ظاهری ماده انباشت شده، مشابه روش MBE است که در آن پرتوهای اتمی که باید انباشت شوند به سطح هدف می رسند. دو تفاوت اساسی بین تکنیک‌های رشد از طریق MBE و الکتروانباشت مربوط به انرژی جنبشی اتم‌های فرودی و شرایط متعارفی^{۴۰} است.

۲-۱۰- الکتروانباشت بس لایه ها و ابر شبکه های فلزی

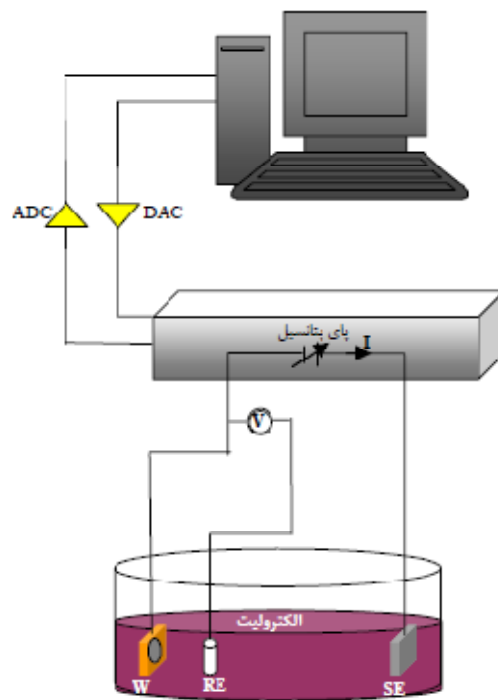
حال پس از بررسی عوامل ترمودینامیکی مؤثر بر رشد لایه های نازک، آشنایی با روش الکتروانباشت و بررسی فرآیندهای سینماتیکی حاکم بر رشد و نیز نحوه رشد لایه ها در این روش، الکتروانباشت بس لایه ها و ابر شبکه های فلزی به روش تک حمامی و دو حمامی توضیح داده خواهند شد.

⁴⁰ Ambient conditions

۲-۱۰-۱- الکتروانباشت یک تک فلز

قبل از پرداختن به الکتروانباشت بس لایه ها و ابرشبهه ها بهتر است الکتروانباشت یک تک فلز را بررسی کنیم. شکل (۶-۲) یک چیدمان انجام فرآیند الکتروانباشت را به صورت شماتیک نشان می دهد که شامل قسمت های زیر است:

- دستگاه پای پتانسیلی که به کامپیوتر متصل می باشد و با اعمال جریان بین WE و SE
- اختلاف پتانسیل معینی را بین WE و SE ایجاد می کند.
- الکترولیتی شامل یونهای فلزی مورد نظر جهت انباشت.
- سه الکتروود که در مورد چگونگی عملکرد و خصوصیات آن هر کدام به تفصیل بحث شد.



شکل (۶-۲): نمای شماتیک یک سیستم الکتروانباشت فلز

برای به دست آوردن الکتروانباشتی مناسب، ابتدا زیرلایه در حد اتمی سونش می شود و سپس به منظور کنترل مساحت ماده انباشت روی آن با ماسک پوشانده می شود. هر چه پتانسیل الکتروود منفی

بیشتر گردد انرژی الکترونیهای رسانش بالاتر می رود. با اعمال پتانسیل منفی، الکترون ها انرژی لازم برای اشغال ترازهای ظرفیت یونهای فلزی را کسب می کنند و باعث جریان احیاء می گردند و یونهای فلزی به اتمهای فلزی احیاء شده و بر روی WE انباشت می گردند. به طور مشابه واکنش معکوس با اعمال یک پتانسیل مثبت اتفاق می افتد و باعث کاهش انرژی الکترونها می گردد که در این حالت انتقال الکترونها به الکتروود صورت می گیرد و جریان اکسیداسیون را سبب می شود. اتمهای فلزی در WE اکسید شده و در الکتروولیت حل می شوند. جرم فلز انباشتی بر یا حل شده از WE با استفاده از قانون فارادی و از رابطه زیر تعیین می گردد:

$$m = \frac{qM}{nF} \quad (20-2)$$

در این رابطه q بار عبوری بین WE و SE ، F ثابت فارادی، n و M به ترتیب ظرفیت و جرم اتمی فلز هستند. ضخامت لایه انباشت شده را می توان از رابطه زیر به دست آورد:

$$d = \frac{qM}{nF\rho A} \quad (21-2)$$

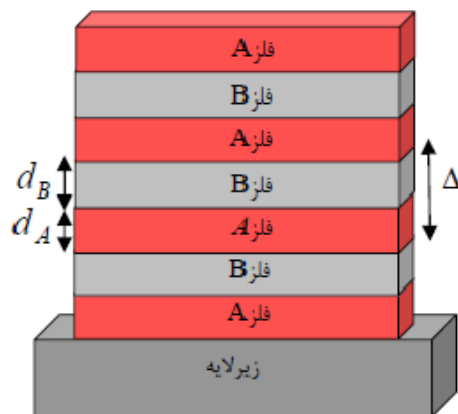
که در آن ρ جرم حجمی لایه و A مساحت لایه انباشت شده است [۴].

۲-۱۰-۲- الکتروانباشت بس لایه ها

یک بس لایه از رشد دو فلز مانند A و B بر روی یکدیگر شکل می گیرد. ابرشبهه^{۴۱} یک بس لایه دوره ای با ضخامت زوج لایه بسیار کوچک است. شکل (۷-۲) نمایی شماتیک از ابرشبهه ای با N بار تکرار فلز B با ضخامت d_B بر روی فلز A با ضخامت d_A را نشان می دهد. $\Delta = d_A + d_B$ دوره تناوب بس لایه (طول موج مدولاسیون یا دوره ای^{۴۲}) نامیده می شود. ضخامت هر لایه فلزی و نیز تعداد تکرار زوج لایه ها در تعیین خواص فیزیکی ابر شبهه ها نقش مهمی دارند. ابرشبهه ها به دلیل خواص جالبی که از خود نشان می دهند بسیار مورد استفاده قرار می گیرند.

⁴¹ Superlattice

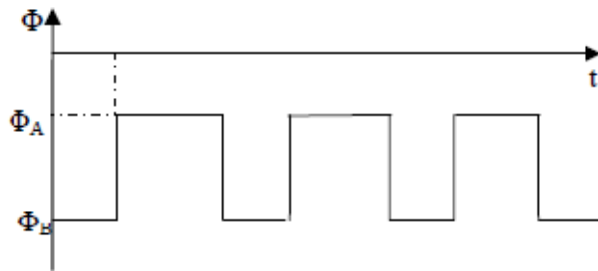
⁴² Modulation wavelength



شکل (۲-۷): نمایی شماتیک از یک بس لایه فلزی شامل فلزات A و B با ضخامت‌های متفاوت

ابرنشکه‌ها را می‌توان با استفاده از روش‌های MBE، کندوپاش و تبخیر که بر پایه تکنیک خلاء هستند و نیز با استفاده از روش الکتروانباشت رشد داد. اگر چه روش الکتروانباشت ساده‌تر و ارزان‌تر است و انعطاف‌پذیری آن نسبت به دیگر روش‌های بر پایه تکنیک خلاء بالاتر می‌باشد ولی نسبت به این روش‌ها از تمیزی کمتری برخوردار است. در عین حال مشاهده شده است که در شرایط بهینه رشد، لایه‌های تولید شده به روش الکتروانباشت از ناخالصی کم و قابل قبولی برخوردارند. ابرنشکه‌ها را می‌توان با استفاده از الکتروانباشت تک‌حمامی و دو‌حمامی رشد داد که هر یک از این روش‌ها دارای مزایا و معایبی است. در روش الکتروانباشت تک‌حمام برای انباشت بس لایه‌های فلزی، الکترولیت باید شامل تمام یون‌های فلزات مورد نظر باشد. اگر فلزی که تمایل بیشتری به جذب الکترون دارد (فلز A) و فلزی که تمایل کمتری به جذب الکترون دارد (فلز B) باشد، می‌توان با تغییر دوره‌ای پتانسیل انباشت (روش پای پتانسیل) بین دو مقدار مناسب Φ_A و Φ_B و با تغییر دوره‌ای جریان انباشت (روش گالوانواستات^{۴۳}) بین دو مقدار مناسب جریان، یک بس لایه A/B ایجاد کرد. طرح شماتیک تغییرات پتانسیل بر حسب زمان برای دو فلز A و B در شکل (۲-۸) نشان داده شده است.

⁴³ Galvanostat



شکل (۸-۲): طرح شماتیک تغییرات پتانسیل بر حسب زمان برای دو فلز مختلف A و B

در پتانسیل منفی Φ_A ، فلز A که تمایل بیشتری به جذب الکترون دارد انباشت می شود و لایه A را تشکیل می دهد. اگر در تغییر پتانسیل بین دو مقدار Φ_B و Φ_A ادامه یابد و مرتباً تکرار شود ابرشبهه A/B تولید خواهد شد. پتانسیل منفی تر Φ_B فلز B بر روی الکتروود کار انباشت می شود و لایه B را تشکیل می دهد. حال اگر الکتروولیت تک حمام باشد در پتانسیل منفی تر Φ_B علاوه بر انباشت فلز B، فلز A نیز همزمان انباشت می شود. بنابراین به جای لایه خالص B یک آلیاژ B-A روی کاتد رشد خواهد کرد و ساختار ابرشبهه به جای A/B/A/B/... شامل لایه های پی در پی A و آلیاژ B-A به صورت A/B-A/A/B-A/... خواهد بود. این یکی از محدودیتهای روش الکتروانباشت تک حمامی است. اگر چه امکان انباشت یک تک لایه از فلز خالص B وجود ندارد ولی می توان تراکم اتمهای فلز A را در لایه B-A با کاهش غلظت یونهای فلزی A در الکتروولیت، کاهش داد. مشکل دیگری که در روش تک حمام وجود دارد، کنده شدن فلزی است که تمایل کمتری به جذب الکترون دارد (فلز B) در لحظه ای که پتانسیل برای انباشت فلز با تمایل بیشتر به جذب الکترون (فلز A) اعمال می شود اتمهای فلز B تحت تأثیر پتانسیل مثبت تری قرار می گیرند و فرآیند معکوس الکتروانباشت، یعنی کنده شدن، صورت خواهد گرفت. این مشکل اولین بار توسط دسپیک^{۴۴} و جاویک^{۴۵} در سیستمهای Pb/Cu در سال ۱۹۸۷ گزارش شده بود [۱۲]. روش الکتروانباشت تک حمام به طور گسترده ای

⁴⁴ Despic

⁴⁵ Jovic

جهت الکتروانباشت بس لایه هایی شامل فلزات متفاوت مانند Co/Cu ، Ni-Co/Cu ، Co-Ni-Cu/Cu ، Ni-Cu/Cu و Ni-Fe-Cu/Cu به کار برده می شود.

در روش الکتروانباشت دو حمام، زیر لایه بین دو الکترولیت مجزا که هر یک دارای یون های فلزی A و B هستند جابجا می شود. در روش دو حمامی لایه های متناوب از دو فلز مختلف بین دو الکترولیت مجزا و با انتقال زیرلایه از یکی به دیگری انباشت می شوند. با این روش انباشت می توان یک بس لایه خالص A/B را تولید کرد. قبل از انباشت هر لایه، زیرلایه باید تمیز و با آب مقطر شسته شود تا از انتقال آلودگی از یک الکترولیت به الکترولیت دیگر جلوگیری شود. در این میان تمیز نگه داشتن زیرلایه کار سختی است. از آن جا که نمی توان از واکنشهای ناخواسته ای که در طول انتقال زیرلایه از یک الکترولیت به الکترولیت دیگر صورت می پذیرد، جلوگیری کرد. لذا این روش نسبت به روش الکتروانباشت تک حمامی از مزیت کمتری برخوردار است.

بحث و نتیجه گیری

در این فصل الکتروانباشت به عنوان یکی از روشهای با قابلیت انعطاف بسیار بالا برای ساخت لایه های نازک و بس لایه های فلزی معرفی گردید. این روش به دلیل آن که در دما و فشار محیط انجام می گیرد، بر روشهای دیگری از قبیل کندوپاش، تبخیر در خلاء و MBE که بر پایه خلاء می باشند، ترجیح داده می شود. به منظور رشد به روش الکتروانباشت عبارتهایی مانند لایه نازک و زیرلایه معرفی شدند. خواص مورد انتظار فیزیکی و ساختاری زیرلایه و عوامل ترمودینامیکی که در فرآیند رشد تأثیر گذارند مورد بررسی قرار گرفتند. پس از آن انواع الکترودها، فاکتورهای مؤثر بر الکتروانباشت، سینماتیک انباشت و فرآیندهای اتمی که نهایتاً منجر به تبلور الکتروشیمیایی می شوند و نیز اثر دما بر این فرآیند مورد بحث قرار گرفتند. در نهایت الکتروانباشت بس لایه ها و ابرشبهه ها به دو روش تک حمامی تشریح شد.

فصل سوم

مغناطیس

- مقدمه
- مواد مغناطیسی و انواع آن
- ساختار حوزه ای
- مغناطش ذرات ریز
- وادارندگی مغناطیسی و مغناطش پسماند
- ناهمسانگردی مغناطیسی
- مغناطوسنجی نیروی گرادیان متناوب (AGFM)
- میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)
- پراش پرتو ایکس (XRD)
- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- مقدمه

خواص مغناطیسی جامدات ناشی از گشتاورهای مغناطیسی اتم‌ها و برهمکنش متقابل بین آنهاست. گشتاورهای مغناطیسی در اتم‌ها خود ناشی از اسپین‌های جبران نشده در لایه‌های نیمه پر s, d, f و یا تکانه مداری الکترون می‌باشد.

گشتاور هسته اتم‌ها به طور تقریبی کمتر از یک هزارم گشتاور مغناطیسی ناشی از لایه‌های الکترونی اتم می‌باشد. بنابراین می‌توان گشتاور مغناطیسی جسم را تنها ناشی از الکترون‌ها فرض کرد. گشتاور مغناطیسی الکترون‌ها ناشی از تکانه‌های زاویه‌ای مداری و اسپینی می‌باشد. گشتاور مغناطیسی اسپینی در دستگاه SI برابر با $10^{-24} \times 9/27$ آمپر-مترمربع است که یک مگنتون بور (μ_B) نامیده می‌شود. گشتاور مغناطیسی مداری الکترون‌ها در بسیاری از مواد مغناطیسی سرامیکی با تقریب خوبی صفر است.

در مواد مختلف، پذیرفتاری مغناطیسی^{۴۶} χ به صورت نسبت مغناطش M (اندازه گشتاور مغناطیسی کل در واحد حجم جسم) به شدت میدان مغناطیسی H تعریف می‌شود [۲۸].

$$M = \chi H \quad (۱-۳)$$

۳-۲- مواد مغناطیسی و انواع آن

مواد مغناطیسی را معمولاً به پنج دسته عمده زیر تقسیم می‌نمایند:

(۱) پارامغناطیس (۲) دیامغناطیس (۳) فرومغناطیس (۴) پادفرومغناطیس (۵) فری مغناطیس

⁴⁶ Magnetic Susceptibility

۳-۲-۱- پارامغناطیس: در اغلب اتمها و یونها اثرات مغناطیسی حاصل از حرکت‌های اسپینی و مداری الکترون‌ها یکدیگر را خنثی کرده به گونه‌ای که اتم و یون خاصیت مغناطیسی از خود نشان نمی‌دهند. اتمها با پوسته الکترونی پر دارای گشتاور اسپینی و مداری صفر هستند مانند بعضی از گازهای نادر مثل نئون و یونی مانند Cu^+ که مس معمولی را تشکیل می‌دهد. چنین سیستمهایی از خود گشتاور مغناطیسی نشان نمی‌دهند. در مقابل، اتمها با پوسته‌های نیمه پر در غیاب میدان خارجی گشتاور مغناطیسی غیر صفر دارند که از جمله این مواد می‌توان به Mn^{++} و خاکهای نادر مانند Gd^{++} اشاره نمود. برای چنین موادی در غیاب میدان خارجی گشتاورهای مغناطیسی همدیگر را حذف نموده و در نتیجه گشتاور مغناطیسی کل ماده برابر صفر می‌گردد. اما در حضور میدان خارجی، گشتاورهای مغناطیسی با جهت میدان همسو شده به ترتیبی که ماده مغناطیده می‌شود. این تمایل به همسو شدن را خاصیت پارامغناطیسی می‌نامند. پذیرفتاری مواد پارامغناطیس مثبت و از مرتبه 10^{-5} تا 10^{-3} است که با افزایش دما با معادله زیر که به قانون کوری وایس^{۴۷} مشهور است کاهش می‌یابد.

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (2-3)$$

که در این معادله C ثابت کوری و T_c دمای کوری می‌باشد.

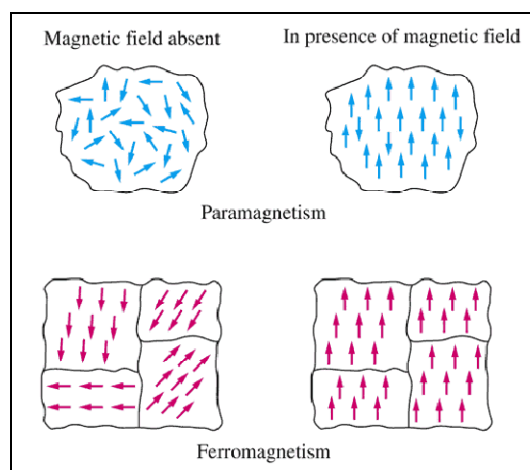
۳-۲-۲- دیامغناطیس: در سال ۱۸۴۶/۱۲۲۵ فاراده^{۴۸} متوجه شد که با قرار گرفتن بیسموت در مجاورت قطب یک آهنربای قوی دفع می‌شود. مطالعات زیادی توسط وی انجام شد تا اینکه در طبقه‌بندی مواد، آنهایی که در مقابل آهنربا دفع می‌شدند را به نام دیامغناطیس نامید. مطالعات انجام شده توسط فاراده به این نتیجه منجر شد که خاصیت دیامغناطیس در همه عناصر وجود دارد، اما این خاصیت چنان ضعیف است که اثر آن در موادی که اتمهای آنها گشتاور دو قطبی خالص دارند یعنی در مواد پارامغناطیس و فرومغناطیس ظاهر نمی‌شود. ویژگی دیامغناطیسی مواد مربوط به این خاصیت است که بارهای الکتریکی تمایل دارند جسم را در مقابل میدان مغناطیسی خارجی اعمال شده استتار

⁴⁷ Curie-Weiss

⁴⁸ Faraday

کنند. هر گاه شار عبوری از مداری تغییر کند منجر به یک جریان القایی در آن مدار می‌گردد به گونه‌ای که با تغییر شار خارجی مخالفت نماید. درحقیقت خاصیت دیامغناطیس از تنظیم دوباره مدار الکترونیهای اتم در اثر کنش با میدان مغناطیسی خارجی ظاهر به وجود می‌آید. این واکنش به یک گشتاور مغناطیسی القایی منجر می‌شود تا با میدان اعمال شده مخالفت نماید. پذیرفتاری مغناطیسی مواد دیامغناطیس یک کمیت منفی و از مرتبه 10^{-6} تا 10^{-5} می‌باشد و مستقل از دما است.

۳-۲-۳- فرومغناطیس: در این دسته از مواد، با وجود نوسانات حرارتی که منجر به حرکت کتره‌ای اتمها می‌شود، برهمکنش بین گشتاورهای مغناطیس اتمها، ماده را به درجه بالایی از همسویی مغناطیسی سوق می‌دهد. در این مواد شکل خاصی از برهم کنش میان اتمهای مجاور وجود دارد که به برهم‌کنش جفت شده معروف است و یک میدان داخلی قوی ایجاد می‌کند که باعث می‌شود در هر حوزه مغناطیسی مشخص که شامل تعداد زیادی اتم است گشتاورهای مغناطیسی با یکدیگر موازی شوند. اثر جفت شدگی تبادلی صرفاً یک اثر کوانتومی است. اگر دمای این مواد از یک دمای بحرانی معین که دمای کوری (T_c) نامیده می‌شود بالاتر رود این مواد به مواد پارامغناطیس تبدیل می‌گردند. برای آهن، کبالت و نیکل که از معروفترین عناصر فرومغناطیس می‌باشند دمای کوری به ترتیب برابر 1043 ، 1388 و 627 کلوین است.



شکل (۳-۱): الگویی از قرارگیری اسپین‌ها درون مواد پارا و فرومغناطیس و نحوه پاسخ دهی به میدان خارجی

برخلاف دیامغناطیس ها و پارامغناطیس ها پذیرفتاری این مواد مثبت و بسیار بزرگ است، به نحوی که می‌توانند در میدان خارجی کوچک به شدت مغناطیده شوند. در عمل میدان لازم برای مغناطیس کردن یک فرومغناطیس تا حد اشباع بسیار ضعیف‌تر از میدان لازم برای منظم کردن تک تک گشتاورهای اتمی مستقل می‌باشد. مغناطش اشباع تابعی از دماست و مقدار آن از یک بیشینه در صفر مطلق به مقدار صفر در T_c میل می‌نماید. در دمای بالاتر از T_c رفتار این مواد شبیه پارامغناطیس است. در این حالت مغناطش تابعی از میدان شده و پذیرفتاری با دما کاهش می‌یابد.

۳-۲-۴- پاد فرومغناطیس: تئوری اصلی پادفرومغناطیس در ابتدا توسط نیل^{۴۹} در سال ۱۹۳۲ میلادی ارائه شد و سپس توسط ون ولک^{۵۰} در سال ۱۹۴۱ توسعه یافت. این مواد به دلیل پادموازی بودن دوقطبی‌های همسایه، پایین‌ترین سطح انرژی را دارا هستند. در یک ماده پاد فرومغناطیس هر شبکه اتمی به دو زیرشبکه تقسیم می‌شود که در هر یک از آنها گشتاورها از نظر تعداد و اندازه مساوی ولی در جهت مخالفند. در نتیجه در غیاب میدان اثر یکدیگر را خنثی کرده و ماده غیرمغناطیده است. نیل نشان داد که χ برای این مواد مثبت و کوچک است. پذیرفتاری این مواد تا یک دمای بحرانی که به دمای نیل موسوم است با دما تغییر می‌کند. این مواد در دماهای بالاتر از دمای نیل رفتاری مشابه پارامغناطیس دارند و از قانون کوری- وایس پیروی می‌کنند. تقریباً همه ترکیبات یونی مانند اکسیدها، سولفیدها، کلریدها و ... پاد فرومغناطیس می‌باشند [۱۳].

۳-۲-۵- فری مغناطیس: این مواد، گونه خاصی از مواد پاد فرومغناطیس هستند که در آنها ممکن است مغناطیدگی محدود در غیاب میدان وجود داشته باشد. در فری مغناطیس ها، گشتاور مغناطیسی اتم‌ها در زیرشبکه‌های مختلف غیر هم‌جهت و غیر مساوی هستند. مغناطیدگی خود به خودی برای این مواد تابعی از دما می‌باشد به نحوی که مغناطیدگی در یک دمای بحرانی به صفر کاهش یافته و دوباره با افزایش دما زیاد می‌شود و در دمای کوری به صفر میل می‌نماید. بسیاری از اکسیدهای فلزی جز این دسته از مواد هستند [۱۴].

⁴⁹ Neel

⁵⁰ Van Vleck

۳-۳- ساختار حوزه‌های

وجود یک میدان داخلی تبادلی قوی در مواد فرومغناطیس باید آنها را تا حد اشباع مغناطیس کند. اما در عمل این حالت وجود ندارد. این عدم توافق بین تئوری و تجربه توسط وایس با این پیشنهاد که مواد فرومغناطیس به نواحی مجزای بسیاری تقسیم می‌شوند برطرف گردید. این نواحی که هر کدام تا حد اشباع مغناطیده می‌گردند حوزه مغناطیسی نامیده می‌شوند. با توجه به آنکه سیستم تمایل به داشتن حداقل انرژی مغناطیسی دارد بنابراین جهتگیری مغناطیسی حوزه‌ها در ماده، کاملاً کتره‌ای توزیع می‌گردد به گونه‌ای که در سیستم هیچ مغناطش خالصی وجود نخواهد داشت [۱۵].

۳-۳-۱- دیواره‌های حوزه (دیواره بلوخ): حوزه‌ها در مواد فرومغناطیس توسط یک لایه واسطه به ضخامت چندین اتم به نام دیواره حوزه از هم جدا می‌شوند. بلوخ اولین کسی بود که در سال ۱۹۳۲ به طور تئوری آنها را بررسی نمود. بدین مناسبت این دیواره‌ها به دیواره‌های بلوخ نام‌گذاری شد. آنچه که رفتار یک ماده فرومغناطیس و مغناطش آن را در برابر اعمال میدان خارجی معین می‌نماید حوزه‌ها و دیواره‌های آنها می‌باشد. ضخامت دیواره و جهت دیواره بلور دو عاملی می‌باشند که انرژی مغناطیسی دیواره‌ها را مشخص می‌کنند.

به طور کلی یک روش برای توصیف دیواره‌ها، در نظر گرفتن زاویه بین دو اسپین مجاور در دو طرف یک دیوار است. اگر زاویه ۱۸۰ درجه باشد به آن دیوار ۱۸۰ درجه، در غیر این صورت به آن دیوار ۹۰ درجه می‌گویند (خواه واقعاً ۹۰ درجه باشد یا نباشد). در اثر افزایش میدان مغناطیسی خارجی بر روی یک ماده فرومغناطیس، مغناطش آن به دو صورت زیر می‌تواند افزایش یابد:

۱- با حرکت دیواره‌ها در جهتی که منجر به افزایش حجم حوزه‌هایی می‌شود که انطباق بیشتری با جهت میدان خارجی دارند.

۲- چرخش مغناطش حوزه در جهت میدان مغناطیسی خارجی.

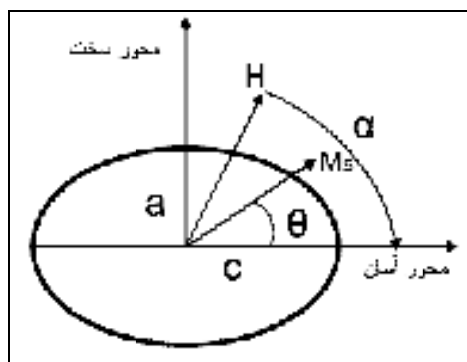
در میدانهای خارجی ضعیف افزایش مغناطش معمولاً با حرکت دیواره حوزه همراه است. در مواد خالصی که فقط شامل یک فازند حرکت دیواره تا حدود زیادی در ناحیه میدان ضعیف برگشت‌پذیر

است. در میدانهای قوی‌تر مغناطیسی با حرکت برگشت ناپذیر دیواره و سرانجام با چرخش حوزه انجام می‌شود. در این حالتها وقتی میدان حذف می‌شود ماده به صورت مغناطیده باقی می‌ماند.

۳-۳-۲- دیواره نیل: در لایه های نازک به دلیل ملاحظات انرژی هنگامی که ضخامت لایه از مرتبه ضخامت دیواره می‌شود اسپین در صفحه لایه که عمود بر صفحه دیواره است می‌چرخد، در حالی که در حالت‌های حجمی اسپین در صفحه دیواره که عمود بر صفحه لایه است می‌چرخد.

۳-۴- مغناطش ذرات ریز

تا قبل از سال ۱۹۴۸ افزایش مغناطش ناشی از تاثیر یک میدان خارجی، با دو روش بیان شده در بالا توضیح داده می‌شد. اما در سال ۱۹۴۸ نظریه سومی توسط استونر ولفار^{۵۱} ارائه شد که طبق آن تغییر مغناطش در مواد فرومغناطیس با ابعاد ریز توسط فرایندی موسوم به چرخش بردار مغناطش انجام می‌شود [۱۶]. طبق این نظریه اگر ابعاد یک بلور تک فاز به زیر حد بحرانی L_c برسد (L_c از مرتبه چند آنگستروم تا ۱۰ نانومتر می‌باشد) می‌تواند به یک تک حوزه مغناطیسی تبدیل شود. برای توضیح این فرضیه و نتایج آن فرض می‌کنیم که ذره به صورت کره‌وار کشیده یا بیضی‌وار باشد (شکل (۳-۲)). در شکل (۳-۲) محور عمودی که جسم در آن جهت به سختی مغناطیده می‌شود را محور سخت ذره و محور افقی که جسم در آن جهت به آسانی مغناطیده می‌گردد را محور آسان می‌نامیم.



شکل (۳-۲): تصویر یک ذره به صورت بیضی‌وار

⁵¹ Stoner-Wolfar

بردار \vec{H} جهت میدان مغناطیسی اعمال شده و \vec{M} جهت مغناطش خود بخودی جسم را نشان می‌دهند که به ترتیب زاویه‌های θ, α را با محور آسان می‌سازند.

طبق تعریفی که از ذره شده است انرژی ناهمسانگردی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$E_a = K_u \text{Sin}^2 \theta \quad (3-3)$$

در این رابطه K_u ثابت همسانگردی جهتی است که می‌تواند بر حسب ضرایب وامغناطیدگی در امتداد a و c نوشته شود. از طرفی داریم:

$$E_p = -\vec{H} \cdot \vec{M}_s = -HM_s \cos(\alpha - \theta) \quad (4-3)$$

که در آن E_p انرژی پتانسیل مغناطیسی است. بنابراین انرژی کل عبارتست از:

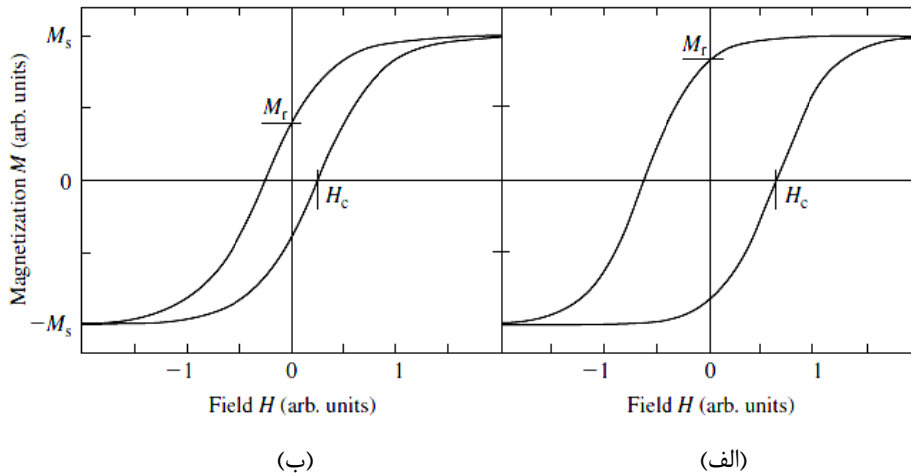
$$E_t = E_a + E_p = K_u \text{Sin}^2 \theta - HM_s \cos(\alpha - \theta) \quad (5-3)$$

پس موقعیت تعادلی M_s که در آن انرژی کمینه می‌باشد از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\frac{dE}{d\theta} = 2K_u \text{Sin} \theta \text{Cos} \theta - HM_s \text{Sin}(\alpha - \theta) = 0 \quad (6-3)$$

۳-۵- وادارندگی مغناطیسی و مغناطش پسماند

از نظر پایداری ویژگیهای مغناطیسی، می‌توان مواد مغناطیسی را به دو دسته نرم و سخت تقسیم نمود. مواد مغناطیسی نرم، موادی هستند که در غیاب میدان مغناطیسی خارجی مغناطشی ندارند و مساحت محصور شده توسط حلقه پسماند در این مواد بسیار ناچیز است. در شکل (۳-۳) حلقه پسماند نوعی را برای ماده مغناطیسی نرم و سخت رسم شده است. H_c و M_r به ترتیب نیروی وادارندگی و مغناطش پسماند (مغناطش باقیمانده) هستند. M_s نیز مغناطش در حالت اشباع می‌باشد. بزرگ بودن سطح این حلقه در یک جسم بیان کننده بزرگی اتلاف انرژی، هنگام اعمال میدان مغناطیسی متناوب به جسم می‌باشد.



شکل (۳-۳): حلقه پسماند (الف) یک ماده مغناطیسی سخت (ب) یک ماده مغناطیسی نرم [۱۷]

مواد مغناطیسی نرم برای استفاده در بسامدهای بالا به لحاظ عدم ایجاد اتلاف بسیار مناسب می‌باشند. در این‌گونه مواد تلفات انرژی ناشی از جریان گردابی و پسماند مغناطیسی اندک است. تلفات ناشی از پسماند مغناطیسی، متناسب با بسامد شدت میدان مغناطیسی اعمال شده است.

دسته دیگر، یعنی مواد مغناطیسی سخت، می‌توانند دارای ویژگی‌های مغناطیسی دائمی باشند، یعنی پس از یک بار قرار گرفتن در یک میدان مغناطیسی خارجی و به اندازه کافی قوی، حوزه‌ها نظم و ترتیب به دست آورده‌اند، حتی در غیاب میدان خارجی از دست نمی‌دهند و جسم دارای پسماند مغناطیسی بزرگی است. حلقه پسماند این نوع از مواد مساحت قابل توجهی دارند [۱۹].

مقادیر مغناطش اشباع برای تعدادی از مواد در جدول (۳-۱) برحسب (emu/cm^3) داده شده است.

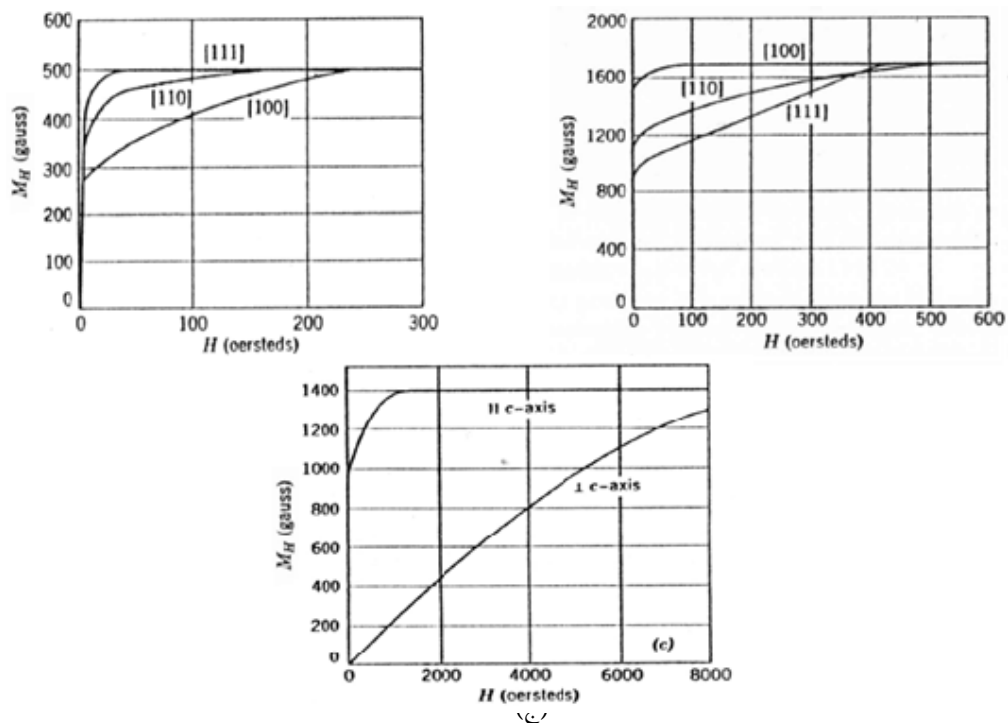
جدول (۳-۱): مغناطش اشباع برای مواد گوناگون [۱۸]

| Material | M_s (emu/cm^3) at 290 K |
|---|---|
| Fe | 1,710 |
| Ni | 485 |
| Co | 1,440 |
| bcc $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ (permedur) | 1,950 |
| fcc $\text{Ni}_{0.78}\text{Fe}_{0.22}$ | 800 |

۳-۶- ناهمسانگردی مغناطیسی

ناهمسانگردی مغناطیسی را به سه دسته عمده تقسیم می‌نمایند: ۱- ناهمسانگردی کریستالی^{۵۲}
 ۲- ناهمسانگردی حاصل از شکل^{۵۳} ۳- ناهمسانگردی حاصل از تنش

۳-۶-۱- ناهمسانگردی کریستالی: منحنی‌های پسماند نشان می‌دهند که در یک نمونه بلوری، منحنی مغناطش در یک جهت نسبت به جهت دیگر متفاوت است. در حقیقت مغناطیدگی در برخی جهت‌ها (محور آسان) از جهت‌های دیگر (محور سخت) بسیار آسانتر می‌باشد. برای مثال در آهن (bcc) جهت (۱۰۰)، در نیکل (fcc) جهت (۱۱۱) و برای کبالت (hcp) محور شش وجهی (محور-c) به عنوان محور آسان تعریف می‌شوند. اگر فقط یک محور آسان وجود داشته باشد، ناهمسانگردی تک محوری تعریف می‌شود. منحنی‌های مغناطش تک بلورهای آهن، نیکل و کبالت برای جهت‌های مختلف میدان اعمالی نسبت به محورهای بلور در دمای اتاق در شکل (۳-۴) آمده است [۱۳].



شکل (۳-۴): منحنی‌های مغناطش تک بلورهای (الف) آهن (ب) نیکل (ج) کبالت. جهت میدان اعمالی نسبت به جهت‌های بلورشناسی برای هر منحنی نشان داده شده است.

⁵² Crystal Anisotropy

⁵³ Shape Anisotropy

معمولاً ناهمسانگردی مغناطیسی کریستالی یک بلور، ذاتی است. در حالی که ناهمسانگردی حاصل از شکل و ناهمسانگردی حاصل از تنش برای ماده غیر ذاتی است. وجود جهتگیری ترجیحی مغناطیسی اغلب به صورت تابعی از انرژی بیان می‌شود که مقدار آن وقتی که مغناطش در یک جهت ترجیحی باشد کمینه است. انرژی ناهمسانگردی بر واحد حجم به صورت یک سری توانی نامتناهی برای سیستم‌های چند محوری از جمله موادی با ساختار بلوری مکعبی به صورت زیر تعریف می‌شود [۲۰]:

$$E_k = K_0 + K_1(\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_z^2 \alpha_x^2) + K_2 \alpha_x^2 \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \dots (۷-۳)$$

K_0 و K_1 و K_2 ثوابت وابسته به نوع ماده هستند و $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ کسینوس زوایای بین بردار مغناطش و سه محور بلوری می‌باشند. اولین ثابت (K_0) مستقل از جهت مغناطش است و می‌تواند حذف شود. از ثوابت K_1 به بالا چون در تعداد زیادی از مواد کوچک هستند نیز چشم‌پوشی می‌شود

$$E_K = K_1(\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_z^2 \alpha_x^2) \quad \text{بنابراین:} \\ (۸-۳)$$

مقدار K_1 برای تعدادی از مواد مختلف در جدول (۲-۳) نشان داده شده است.

جدول (۲-۳): ثابتهای انرژی ناهمسانگردی کریستالی مواد گوناگون [۱۸]

| Material | K_1 (erg/cm ³) |
|---|------------------------------|
| fcc Co _{0.5} Pt _{0.5} | 5×10^7 |
| fcc Ni (easy axis [111]) | -4.5×10^4 |
| bcc Fe (easy axis [100]) | 4.8×10^5 |
| fcc Ni _{0.78} Fe _{0.22} | 0 |
| hcp Co (easy axis [0001]) | 4.5×10^6 |

۳-۶-۲- ناهمسانگردی شکلی: عبارت ناهمسانگردی شکلی برای توصیف ناهمسانگردی ناشی از برهمکنش دوقطبی مغناطیسی به کار می‌رود. به دلیل مشخصه بلند برد بودن برهمکنش‌های دو قطبی، این ناهمسانگردی بستگی به شکل نمونه دارد. در حالت ساده برای نمونه‌های فرومغناطیس

بیضوی، ناهمسانگردی شکلی می‌تواند از طریق میدان و امگناطش کننده ناهمسانگرد H_d توصیف شود که این فاکتور در دستگاه cgs به صورت $H_d = -NM$ است که در آن N فاکتور و امگناطش وابسته به شکل می‌باشد که برای اجسام کروی $\frac{4}{3}\pi$ در نظر گرفته می‌شود. در حالت کلی برای یک بیضوی با محورهای a, b, c فاکتورهای و امگناطش N_c, N_b, N_a توسط اسپرن (۱۹۴۵) محاسبه شده است. اگر میدان مغناطیسی به نمونه‌ای اعمال شود و سپس حذف گردد مغناطش تحت تاثیر میدان و امگناطش داخلی H_d کاهش می‌یابد، در این حالت مقداری انرژی در نمونه ذخیره می‌شود که به میدان و امگناطش وابسته است و به انرژی و امگناطش موسوم می‌باشد که از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$E_{ms} = \frac{1}{8\pi} \int H_d^2 dv \quad (ergs) \quad (9-3)$$

در این رابطه dv عنصر حجم است و انتگرال روی کل فضای میدان مغناطیسی مربوط به قطبها گرفته می‌شود. در یک جسم کروی شکل با در نظر گرفتن فاکتورهای و امگناطش در طول هر دوره، انرژی مغناطوستاتیک در واحد حجم طبق معادله زیر به دست می‌آید:

$$E_{ms} = \frac{1}{2} [(M \cos \theta)^2 N_c + (M \sin \theta)^2 N_a] \quad (10-3)$$

که N_c فاکتور و امگناطیدگی در طول محور اصلی، N_a فاکتور و امگناطیدگی در طول محور فرعی کره‌وار کشیده و θ زاویه بین جهت مثبت H و محور آسان می‌باشد. با جایگذاری $\cos^2 \theta = 1 - \sin^2 \theta$ در معادله (۱۰-۳) داریم:

$$E_{ms} = \frac{1}{2} M^2 N_c + \frac{1}{2} (N_a - N_c) M^2 \sin^2 \theta \quad (11-3)$$

از آن جا که جمله اول به θ بستگی ندارد پس قابل حذف است، در جمله دوم ثابت ناهمسانگردی شکلی K_s می‌باشد. بنابراین اندازه ناهمسانگردی شکلی به نسبت $\frac{a}{c}$ و به مغناطش M بستگی دارد.

۳-۶-۳- ناهمسانگردی تنش: اساس ناهمسانگردی تنش ریشه در پدیده مغناطوتنگشی دارد. در این پدیده ابعاد یک ماده در حضور میدان مغناطیسی تغییر می‌کند. و همچنین در اثر اعمال تنش به یک ماده مغناطیسی و امغناطش ماده تغییر می‌نماید. تنش می‌تواند توسط عوامل خارجی مثل نیروی مکانیکی خارجی یا نواقص بلوری و یا عدم تطابق ثوابت شبکه در فصل مشترک دو لایه ایجاد شود. در سیستم‌های مغناطیسی که به طور همسانگرد مغناطیده شده‌اند، انرژی مغناطیسی تحت تاثیر یک تنش تک محوری σ به صورت زیر بیان می‌شود:

$$E_{me} = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \sin \theta_{st} \quad (۱۲-۳)$$

که در آن E_{me} انرژی مغناطو الاستیک، λ_s تغییر نسبی طول که در طی مغناطش از صفر تا حالت اشباع ایجاد می‌شود، θ_{st} زاویه میان تنش اعمال شده و جهت مغناطش می‌باشد. با توجه به علامت λ_s دو حالت مجزا برای ناهمسانگردی تنش وجود دارد، در حالت $\lambda_s > 0$ محور تنش، جهت مغناطش آسان است، و در حالت $\lambda_s < 0$ صفحه عمود بر محور تنش، صفحه مغناطش آسان می‌باشد [۱۵ و ۲۱].

۳-۷- سیستم‌های آنالیز لایه های نازک مغناطیسی

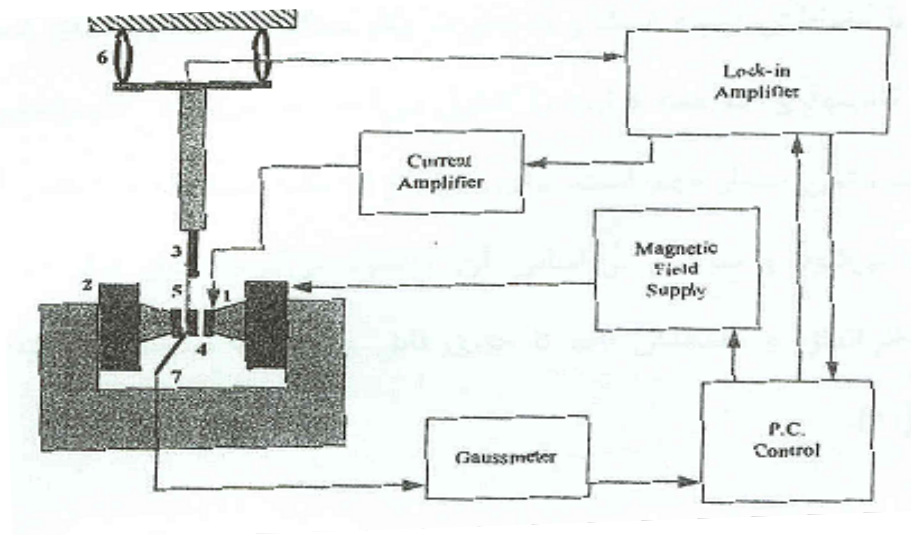
۳-۷-۱- مغناطوسنج گرادیان نیروی متناوب^{۵۴} (AGFM)

اگر یک آهنربای میله‌ای با گشتاور مغناطیسی M در میدان مغناطیسی H قرار داده شود به آن گشتاور نیرویی وارد می‌گردد که از رابطه $L = MH \sin \theta$ به دست می‌آید که در آن θ زاویه ای است که جهت میدان با گشتاور مغناطیسی آهنربا می‌سازد. بنابراین یک میدان یکنواخت می‌تواند آهنربا را بچرخاند، اما نمی‌تواند آن را جابجا کند. اما اگر میدان مغناطیسی در یک جهت معین به عنوان مثال جهت x تغییر کند آنگاه گرادیان میدان در جهت x غیر صفر بوده ($\frac{\partial h}{\partial x} \neq 0$) و به صورت یک نیرو در جهت x ظاهر می‌شود. در این صورت معادله حرکت برای جسمی با گشتاور مغناطیسی m_x از رابطه (۳-۱۳) به دست می‌آید.

⁹ Alternating Gradient Force Magnetometer (AGFM)

$$F_x(t) = m_x \frac{\partial h_x}{\partial x} \quad (3-13)$$

که در آن $h_x = h_m e^{i\omega t}$ است. h_m بیشینه مقدار میدان تناوبی و ω فرکانس نوسانی نمونه می‌باشد. سیستم AGFM بر اساس پدیده فیزیکی بالا توسط زیجل استرا^{۵۵} در سال ۱۹۷۰ ساخته شد و توسط فلاندرس^{۵۶} در سال ۱۹۸۸ اصلاح گردید. این سیستم شامل یک قطعه پیزوالکتریک متصل به یک شیشه آمورف است که به عنوان نگهدارنده نمونه در میدان عمل می‌کند. میدان مغناطیسی متغیر عرضی از طریق دو سیم پیچ چسبانده شده به دو قطب آهنربایی که میدان اصلی را ایجاد می‌نمایند و با عبور دادن یک جریان متناوب از سیم پیچ‌ها تولید می‌شود. نیرویی بر نمونه مغناطیسی قرار گرفته در میدان وارد می‌شود که این نیرو توسط پایه نگهدارنده شیشه‌ای به عنصر پیزوالکتریک متصل به آن منتقل می‌شود. نیروی محرکه وارد شده به پیزوالکتریک یک گشتاور خمشی در آن ایجاد می‌نماید که حاصل آن ایجاد یک اختلاف پتانسیل (متناسب با نیروی وارد شده بر نمونه در میدان) در دو سر پیزو می‌باشد. لذا با اندازه‌گیری ولتاژ ایجاد شده در پیزوالکتریک می‌توان مقدار m_x را برآورد نمود. طرحی از یک سیستم AGFM در شکل (۳-۵) دیده می‌شود.

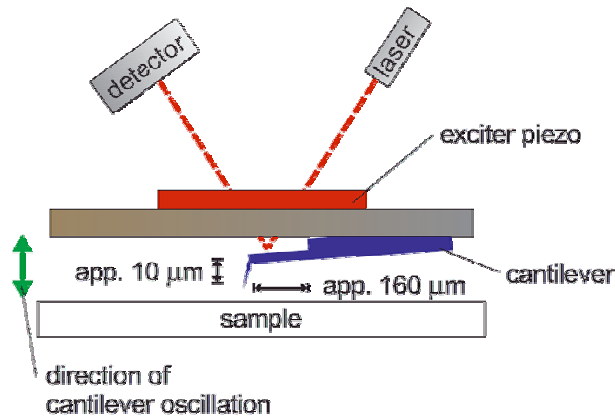


شکل (۳-۵): نمایی از سیستم AGFM

۱- سیم پیچ ۲- آهنربای اصلی ۳- پیزوالکتریک ۴- نمونه ۵- میله شیشه‌ای ۶- محفظه ضربه زننده ارتعاشی

۳-۷-۲- میکروسکوپ نیروی اتمی^{۵۷} (AFM)

این میکروسکوپ دارای یک تیپ به طول حدود $2 \mu m$ و قطری کمتر از 10 nm می‌باشد که توسط نوک بسیار تیز آن سطح نمونه جاروب می‌شود. در انتهای آزاد تیپ یک پایه به نام کانتی‌لیور به طول $100-200 \mu m$ قرار دارد که دارای ثابت فنری در حدود 1 N/m می‌باشد. مدار بازخورد این سیستم بر اساس نیروی اندازه‌گیری شده بین نوک تیپ و بستر عمل می‌نماید، بدین صورت که نیروهای بین نوک و سطح نمونه باعث خم شدن یا انحراف کانتی‌لیور می‌شوند که با استفاده از آشکارسازی‌های مناسب می‌توان میزان انحراف را در حالی که نوک تیپ سطح را جاروب می‌نماید اندازه‌گیری کرد. در نهایت با انتقال اطلاعات به کامپیوتر تصویر توپوگرافی سطح به دست خواهد آمد. طرح واره ای از میکروسکوپ نیروی اتمی در شکل (۳-۶) آمده است.



شکل (۳-۶): طرح واره ای از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

توسط میکروسکوپ نیروی اتمی می‌توان سطوح رسانا، نیمرسانا و عایق را بررسی نمود. چند نوع نیرو در انحراف کانتی‌لیور مشارکت دارند:

الف - نیروی دافعه بین اتمی که در فواصلی از مرتبه آنگسترم موثر است.

ب - نیروی جاذبه واندروالس که تا فواصل 10 نانومتری نیز اثر دارد.

¹¹ Atomic force microscope

ج - نیروی موئینگی حاصل از رطوبت موجود در هوا که باعث جذب نوک به سطح می‌گردد.

د - نیروهای دوربرد الکتریکی و مغناطیسی که در فواصل دور هم قابل آشکارسازی می‌باشند.

میکروسکوپ‌های نیروی اتمی بیشتر در دو حالت تماسی و غیر تماسی کار می‌کنند:

حالت تماسی: نوک سیستم به فاصله‌ای در ابعاد اتمی به سطح نزدیک می‌شود که در این ناحیه بیشتر نیروی دافعه موثر می‌باشد و باعث خم شدن و عقب رفتن کانتی‌لیور می‌شود. لذا این نیروی دافعه باعث می‌شود که تیپ از حدی کمتر به نمونه نزدیکتر نگردد. اگر تیپ با نیروی بیشتری به سمت سطح فشار داده شود نیروی دافعه باعث تغییر شکل سطح می‌شود که از این پدیده در ساخت ادوات نانویی استفاده می‌گردد. موقعیت و میزان خم شدن کانتی‌لیور را به مدد تکنیک‌های اپتیکی و همچنین با استفاده از کانتی‌لیورهایی که از یک ماده خاص پیزوالکتریک ساخته شده‌اند می‌توان تعیین نمود. به طور مثال در تکنیک اپتیکی، پرتو یک لیزر به پشت یک کانتی‌لیور تابانده می‌شود، سپس با قرار دادن نوع خاصی از دیودهای نوری در سر راه پرتو بازتابیده و اندازه‌گیری شدت نور بازتابی می‌توان میزان انحراف کانتی‌لیور را مشخص نمود که توسط این اطلاعات توپوگرافی سطح نمونه را ایجاد می‌کنند.

حالت غیر تماسی: نوک تیپ در فاصله‌ای در حدود چند ده آنگسترم تا صد آنگسترم نوسان خواهد نمود. با نزدیک شدن نوک به سطح نمونه، در اتمهای سطح و نوک تیپ دوقطبی و چهار قطبی‌هایی القاء می‌شوند که موجب رد و بدل شدن نیرویی بین نوک و سطح نمونه می‌گردند. در ضمن با تغییر فاصله میان نوک و بستر، نیروی میان آنها تغییر خواهد نمود. از طرف دیگر به دلیل آنکه ثابت فنر کانتی‌لیور با گرادیان نیروی اعمالی تغییر می‌کند، همچنین فرکانس رزونانس کانتی‌لیور با جذر ثابت فنر متناسب می‌باشد لذا با دور و نزدیک شدن نوک از بستر، فرکانس رزونانس کانتی‌لیور تغییر خواهد کرد. پس با ثبت تغییرات فرکانس رزونانس کانتی‌لیور می‌توان تغییرات فاصله میان نوک تا نمونه را مشخص و کنترل نمود.

۳-۸-۳- پراش پرتو ایکس (XRD)

پراش پرتوی ایکس تکنیکی قوی است که اطلاعات مفیدی در خصوص جنس و ساختار مواد بلوری را

در اختیار قرار می دهد. خواص ساختاری یک بلور را می توان به صورت زیر طبقه بندی کرد:

- ساختار بلوری

- ساختار نقص

- ساختار دانه ای

- ساختار فازی

ساختار بلوری توسط آرایش اتمها در سلول واحد بلور ایده آل تعریف می شود اگر چه در یک بلور واقعی نواقص و دررفتگی ها نسبت به آرایش اتمی کامل دیده می شود. این نواقص و دررفتگیها را ناکاملیها و ساختار آنها را ساختار نقص می نامند. ترکیب شیمیایی و چگونگی رشد یک نمونه بلوری ساختار بلوری آن را مشخص می کند.

پراش پرتوی ایکس یکی از تکنیکهای ضروری جهت بررسی نانولایه های انباشت شده در این پایان نامه به حساب می آید. بنابراین در ادامه در مورد این دستگاه و نیز سایر اطلاعاتی که می توان از طیف آن استخراج کرد بحث خواهیم کرد.

۳-۸-۳-الف- طیف پراش پرتو X

پرتوهای موازی و تکفام اشعه X تابیده شده بر روی سطح یک بلور، توسط اتمهای بلور پراکنده می شود. این پراکندگی ناشی از جذب انرژی پرتو X توسط اتمها و بازتابش انرژی به شکل پرتوهای X می باشد. از برهمنهی پرتوهای بازتاب شده از سطح نمونه یک طرح تداخلی ایجاد می شود که شرط سازنده بودن این طرح تداخلی از قانون براگ پیروی می کند.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

(۱۴-۳)

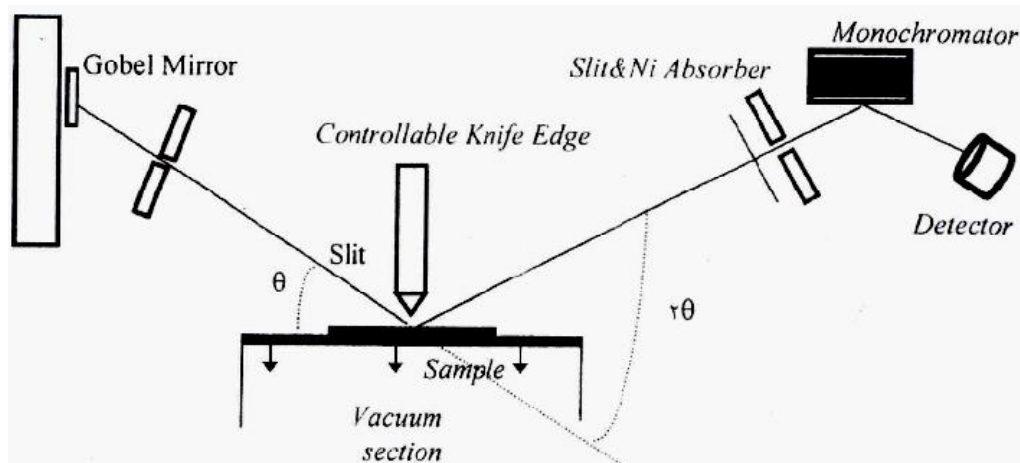
که در آن d, θ, λ به ترتیب طول موج اشعه X، فاصله میان صفحات شبکه، زاویه پراش، و h, k, l اندیسهای میلر می باشند. به عنوان نمونه d در معادله براگ برای بلور مکعبی با ساختار fcc از رابطه زیر بدست می آید.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (۱۵-۳)$$

و برای شش وجهی از رابطه (۱۶-۳) تبعیت می کند.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2+kh+k^2}{a^2} \cdot \frac{l^2}{c^2} \quad (۱۶-۳)$$

که a, c پارامترهای شبکه هستند. معمولاً برای تولید پرتو X از یک هدف مس که در ولتاژ 40 kv و جریان فیلامان 40 mA کار می کند، استفاده می شود. طول موج (k_{α}) این مولد $0,54 \text{ nm}$ است. با به کارگیری جاذب Ni و شکافهای مختلف باریکه پرتو X، موج تکفام موازی بر روی سیستم می تابد و پرتو X پراکنده شده وارد آشکارساز سوسوزن^{۵۸} می شود که جریانی متناسب با شدت پرتو فرودی تولید می نماید. طرحی از سیستم پراش پرتو X در شکل (۷-۳) آمده است.



شکل (۷-۳): طرحی از یک سیستم پراش پرتو X

⁵⁸ Santilasion

۳-۸-۳-ب- اندازه دانه های بلوری

به کمک پراش اشعه X می توان خواص فیزیکی لایه های نازک از قبیل شبکه بلوری، اندازه دانه، چگالی و ضخامت را با تقریب خوبی مشخص کرد. برای اندازه گیری تقریبی دانه های پراکنده کننده از اندازه گیری پهنا در نیمه ماکزیمم FWHM استفاده می شود که با فرمول شرر^{۵۹} بیان می شود.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۱۷-۳)$$

که $D, \lambda, \beta, \theta$ به ترتیب اندازه دانه، پهنا در نیمه ماکزیمم (FWHM) طول موج مولد و زاویه پراش قله مورد مطالعه است. ضخامت لایه با استفاده از بازتاب پرتو X در زوایای پایین قابل اندازه گیری است، در این حالت شکاف کانونی کننده باریکه به نمونه خیلی نزدیک است تا از باریکه های پراکنده شده جلوگیری کند. زوایای $2\theta - \theta$ که در این مد از پراش استفاده می شوند، به طور معمول بین 0.1 تا 5 درجه می باشد. بازه زاویه ای و زمانی آشکارسازی در این حالت به ترتیب 0.1 درجه و 1 ثانیه است. چنین زوایای فرودی پایینی بین 0 تا 2.5 درجه برای بررسی یک لایه نازک بسیار صاف قابل استفاده است. برای محاسبه ضخامت از معادله زیر استفاده می شود:

$$t = \frac{\lambda}{2} \left[\sin\left(\frac{\theta_1}{2}\right) - \sin\left(\frac{\theta_2}{2}\right) \right] \quad (۱۸-۳)$$

که $t, \lambda, \theta_1, \theta_2$ به ترتیب ضخامت لایه، طول موج مولد و قله های بازتابنده سازنده حاصل از سطح لایه و سطح بستر هستند.

⁵⁹ Scherrer's formula

بحث و نتیجه گیری

در این فصل به مطالعه و بررسی مواد مغناطیسی و انواع آنها پرداختیم. با توجه به ساختار حوزه ای برای مواد فرومغناطیس، جهتگیری حوزه‌ها در کتره‌ای‌ترین حالت توزیع می‌گردد به گونه‌ای که در سیستم هیچ مغناطش خالصی وجود نخواهد داشت. حوزه‌ها در مواد فرومغناطیس توسط یک لایه واسطه به ضخامت چندین اتم به نام دیواره حوزه از هم جدا می‌شوند که اولین بار بلوخ در سال ۱۹۳۲ به طور تئوری آنها را بررسی نمود. در حقیقت آنچه که رفتار یک ماده فرومغناطیس و مغناطش آن را در برابر اعمال میدان خارجی معین می‌نماید حوزه‌ها و دیواره‌های آنها می‌باشد.

از نظر پایداری ویزگیهای مغناطیسی، مواد مغناطیسی به دو دسته نرم و سخت تقسیم شدند. با استفاده از آنالیز حلقه پسماند به این نتیجه رسیدیم که مربعی بودن حلقه نشان می‌دهد ماده مغناطیسی مورد نظر جزء دسته مواد مغناطیسی سخت می‌باشد.

در ادامه پس از بحث روی انواع ناهمسانگردی‌های مغناطیسی، اثر آنها بر مغناطش مواد مورد بررسی قرار گرفت. چنین اشاره شد که در مواد فرومغناطیس جهت گیری مغناطش در یک راستای خاص ناشی از ناهمسانگردی بلوری است و معمولاً این نوع ناهمسانگردی برای یک بلور، ذاتی می‌باشد، در حالی که ناهمسانگردی حاصل از شکل و ناهمسانگردی حاصل از تنش غیر ذاتی است. ناهمسانگردی شکلی برای توصیف ناهمسانگردی ناشی از برهمکنش دوقطبی مغناطیسی به کار می‌رود. اندازه ناهمسانگردی شکلی به نسبت $\frac{a}{c}$ (a و c محوره‌های بیضی هستند) و به مغناطش M بستگی دارد. اساس ناهمسانگردی تنشی ریشه در پدیده مغناطوتنگشی دارد. در این پدیده ابعاد یک ماده در حضور میدان مغناطیسی تغییر می‌کند. و همچنین در اثر اعمال تنش به یک ماده مغناطیسی و امغناطش ماده تغییر می‌نماید. در رابطه (۳-۱۲) که برای انرژی مغناطوالاستیک معرفی شد حالت $\lambda_g > 0$ محور تنش، جهت مغناطش آسان است، و در حالت $\lambda_g < 0$ صفحه عمود بر محور تنش، صفحه مغناطش آسان می‌باشد.

در پایان فصل سیستمهای آنالیز لایه های نازک شامل مغناطوسنج گرادیان نیروی متناوب (AGFM)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و پراش پرتو ایکس (XRD) معرفی گردیدند. در فصل ۵ با استفاده از سیستم های معرفی شده، خواص ساختاری و مغناطیسی تک لایه Ni و ترکیب آلیاژی Ni-Co-Cu مورد مطالعه قرار خواهند گرفت.

فصل چهارم

الکتروانباشت لایه های Ni و Ni-Co-Cu

- مقدمه
- الکترولیت
- سلول الکتروشیمیایی
- آماده سازی زیرلایه مس
- آماده سازی زیرلایه سیلیکون
- روشهای پتانسیومتری
- مکانیسم الکتروانباشت روی سطح سیلیکون
- منحنی های CV مربوط به زیرلایه های Cu و Si
- الکتروانباشت تک لایه Ni و لایه آلیاژی Ni-Co-Cu
- بحث و نتیجه گیری

۴-۱- مقدمه

امروزه آلیاژهای مغناطیسی توجه محققین زیادی را به خود جلب کرده است، زیرا که این ساختارها خواص الکتریکی، مکانیکی، مغناطیسی و مغناطواینتیکی ویژه ای از خود نشان می دهند [۱]. اثر مغناطومقاومت ناهمسانگرد^{۶۰} (AMR) و اثر مغناطومقاومت بزرگ^{۶۱} (GMR) از جمله ویژگیهای جالب توجهی است که برای حسگرهای میدان مغناطیسی و محیطهای ذخیره سازی اطلاعات مورد استفاده قرار می گیرد [۲۲]. خاصیت مغناطومقاومت، به پراکندگی الکترونی حامل های اسپین- بالا و اسپین- پایین توسط خوشه های مغناطیسی نسبت داده می شود [۲۳]. از طرفی بررسی چنین سیستمهایی در درک اساسی نظم مغناطیسی و پراکندگی الکترونی در ساختارهای مغناطیسی نیز اهمیت زیادی دارند.

به منظور استفاده های کاربردی از این لایه ها، تولید انبوه و کنترل خواص آنها مهمترین فاکتورهایی هستند که باید مورد توجه قرار گیرند. از آنجا که روش الکتروانباشت قابلیت تولید انبوه و همچنین کنترل رشد را با تغییر فاکتورهای مختلفی در اختیار محقق قرار می دهد، لذا در این پروژه از این روش برای ساخت لایه نازک Ni و Ni-Co-Cu استفاده شده است.

در این فصل با بهره گیری از روش الکتروانباشت تک حمام به چگونگی رشد لایه های نازک Ni و Ni-Co-Cu خواهیم پرداخت. در ابتدا انتخاب الکترولیت مناسب شامل یونهای Ni^{2+} ، Co^{2+} و Cu^{2+} و مواد افزودنی برای افزایش کیفیت لایه ها، آماده سازی زیرلایه ها و عملیات ماسک زنی به منظور کنترل

⁶⁰ Anisotropic magnetoresistance

⁶¹ Giant magnetoresistance

مساحت انباشت، مورد بحث قرار خواهند گرفت. سپس با بهره گیری از روشهای پتانسیومتری، فرایند رشد لایه نازک Ni و لایه آلیاژی Ni-Co-Cu بر زیرلایه های Cu و Si شرح داده خواهد شد.

۴-۲- الکترولیت

به منظور لایه نشانی تک لایه Ni الکترولیت مورد استفاده بایستی حاوی یون Ni^{2+} و برای لایه نشانی لایه آلیاژی Ni-Co-Cu الکترولیت باید حاوی تمامی یونهای Ni^{2+} ، Co^{2+} و Cu^{2+} باشد. محلول های لازم برای رشد لایه های Ni و Ni-Co-Cu در جدول (۴-۱) آمده است [۲۴].

جدول (۴-۱): الکترولیت های مورد نیاز برای رشد تک لایه Ni و لایه آلیاژی Ni-Co-Cu

| محلول | $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (mol.dm ⁻³) | $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (mol.dm ⁻³) | $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (mol.dm ⁻³) | Saccharin (g.dm ⁻³) | Na_3Cit (mol.dm ⁻³) | H_3BO_3 (g.dm ⁻³) |
|-------|---|---|---|------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| ۱ | ۰٫۰۲ | ۰٫۰۵ | ۰٫۱۳ | ۰٫۰۰۷۵ | ۰٫۵ | ۳۰ |
| ۲ | ۰٫۰۲۵ | ۰٫۰۲ | ۰٫۱۵۵ | ۰٫۰۰۷۵ | ۰٫۵ | ۳۰ |
| ۳ | ۰٫۰۲۵ | ۰٫۰۱۶ | ۰٫۱۵۹ | ۰٫۰۰۷۵ | ۰٫۵ | ۳۰ |
| ۴ | ۰٫۰۲۵ | ۰٫۰۰۳ | ۰٫۱۷۵ | ۰٫۰۰۷۵ | ۰٫۵ | ۳۰ |
| ۵ | - | - | ۰٫۱۷۵ | ۰٫۰۰۷۵ | ۰٫۵ | ۳۰ |

همانطور که در فصل قبل بیان شد برای بهبود کیفیت لایه نشانی، بایستی علاوه بر نمکهای عناصر موجود در محلول، مواد افزودنی دیگری نیز به محلول اضافه شود. لذا برای تسریع در احیای فلز، 0.5 mol.dm^{-3} تری سدیم سیترات [۲۵]، برای کنترل pH، 30 g.dm^{-3} اسید بوریک [۲۶] و برای بهبود کیفیت سطح لایه ها 0.0075 g.dm^{-3} ساخارین [۲۷] به محلول ها اضافه شده است.

پس از تهیه ۲۵۰ میلی لیتر از محلول مذکور، محلول توسط همزن مغناطیسی به هم زده می شود تا کاملاً یکنواخت شده و محلولی شفاف به دست آید. pH محلول با دقت ۰/۱ در مقدار ۶ تثبیت گردید. پس از آماده شدن الکترولیت، محلول به سلول الکتروشیمیایی منتقل می گردد و پس از اتمام عملیات لایه نشانی به منظور جلوگیری از تبخیر، محلول را داخل بالن ژوژه ۲۵۰ میلی لیتر ریخته و درب آن را محکم می بندیم.

۳-۴- سلول الکتروشیمیایی

هنگام عملیات لایه نشانی، همه الکترودها در یک سلول الکتروشیمیایی قرار می گیرند (شکل (۴-۱))، به طوری که الکتروود کار (WE) و الکتروود مرجع (SCE) در فاصله چند میلی متری از هم و فاصله این دو الکتروود تا الکتروود ثانویه (SE) در حدود چند سانتی متر خواهد بود.



شکل (۴-۱): نمایی از سلول الکتروشیمیایی، همزن و نحوه قرارگیری الکترودها در آن

۴-۴- آماده سازی زیرلایه مس

پس از تهیه الکترولیت به منظور هموار نمودن سطح زیرلایه و در نتیجه بالا بردن کیفیت لایه ها، زیرلایه های مس به دو روش زیر سونش می شوند. زیرلایه ها دارای ابعاد $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ هستند که طی دو فرایند، سطح آن کاملاً براق و آینه ای می شود. ابتدا سونش^{۶۲} مکانیکی و پس از عملیات ماسک زنی سونش الکتروشیمیایی^{۶۳} روی سطح زیرلایه انجام می شود، که در زیر به تشریح این سه مرحله می پردازیم [۲۸].

۴-۴-۱- سونش مکانیکی: در سونش مکانیکی سطح زیرلایه ابتدا توسط سمباده هایی با دانه های درشت سپس با دانه های ریزتر صیقل داده می شود. این عمل باعث می شود خطوطی که روی سطح زیرلایه حک شده است از بین برود. پس از چند دقیقه سمباده زنی رفته رفته سطح زیرلایه براق شده و آماده عملیات ماسک زنی گردد.

۴-۴-۲- عملیات ماسک زنی: به منظور کنترل مساحت لایه انباشت شده از چسب شیشه ای (ضد اسید) برای ماسک گذاری استفاده می شود. با یک سوزن نوک تیز، دایره ای به شعاع 9 mm از چسب جدا کرده سپس مطابق شکل (۴-۲) به سطح زیرلایه که قبلاً سونش مکانیکی شده می چسبانیم.

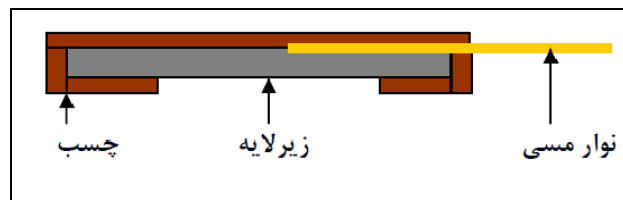


شکل (۴-۲): زیرلایه ماسک گذاری شده همراه با اتصال الکتریکی

⁶² Etch

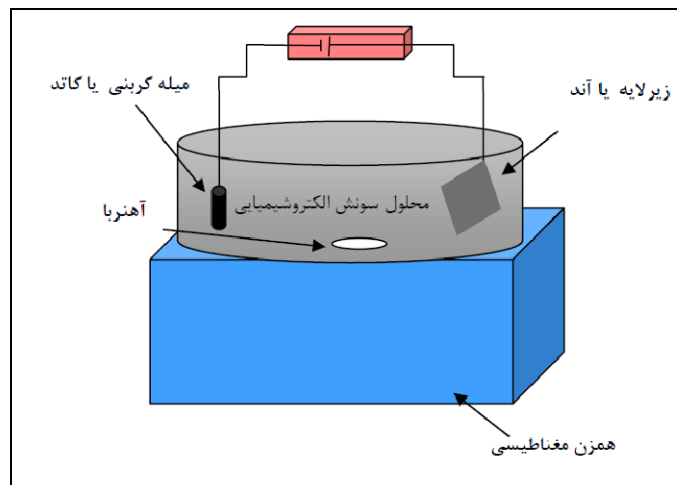
⁶³ Electrochemical polishing

به این ترتیب کلیه قسمت‌های زیرلایه به جز ناحیه ای به شعاع ۹ mm توسط چسب پوشانده می شود. از این رو لایه نشانی صرفاً در قسمت دایره ای انجام می گیرد. برای برقراری اتصال الکتریکی از یک مفتول مسی استفاده شد که پشت زیرلایه و در زیر چسب قرار می گیرد. شکل (۳-۴) نمای سطح مقطع زیرلایه را به صورت شماتیک نشان می دهد که در آن به جز یک سطح دایره ای به شعاع ۹ mm ، بقیه سطوح توسط چسب پوشانده شده است.



شکل (۳-۴): نمای شماتیک سطح مقطع زیرلایه ماسک زده شده

۳-۴-۴- سونش الکتروشیمیایی: مطابق شکل (۴-۴) زیرلایه مس به عنوان آند به قطب مثبت منبع تغذیه DC و میله کربنی به عنوان کاتد به قطب منفی آن متصل می شود. این زیرلایه در محلول اسید فسفریک (H_3PO_4) ۵۰٪ با اعمال ولتاژ ۲۰-۳۰ ولت به مدت ۲-۳ دقیقه در یک بشر ۲۰۰ cc سونش می شود.

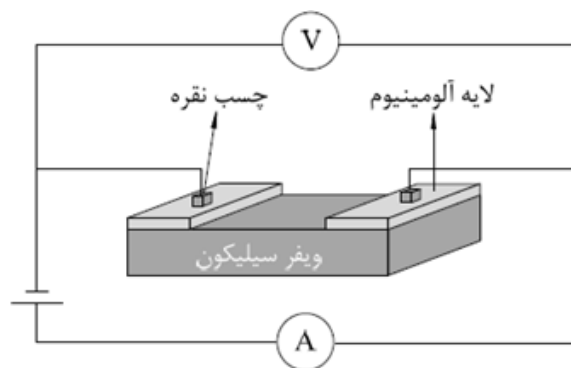


شکل (۴-۴): طرحواره سونش الکتروشیمیایی زیرلایه مس

اعمال ولتاژ مناسب جهت سونش به مساحت سطح زیرلایه و غلظت یونهای فلزی موجود در محلول بستگی دارد. اگر محلول اسیدی مورد استفاده حاوی یونهای فلزی کمتری باشد (جدیدتر باشد) ولتاژ بالاتری برای سونش زیرلایه مورد نظر نیاز است. بلافاصله پس از این که سطح زیرلایه به یک سطح یکنواخت و آینه ای تبدیل شد عمل سونش متوقف می شود. سرانجام هر زیرلایه Cu به ترتیب در محلولهای اسید فسفریک (H_3PO_4) ۲۰٪، ۱۰٪، آب مقطر یون زدایی شده، محلول اسید سولفوریک (H_2SO_4) ۱۰٪، و نهایتاً دوباره در آب مقطر یون زدایی شده شستشو و با گاز ازت خشک می شود.

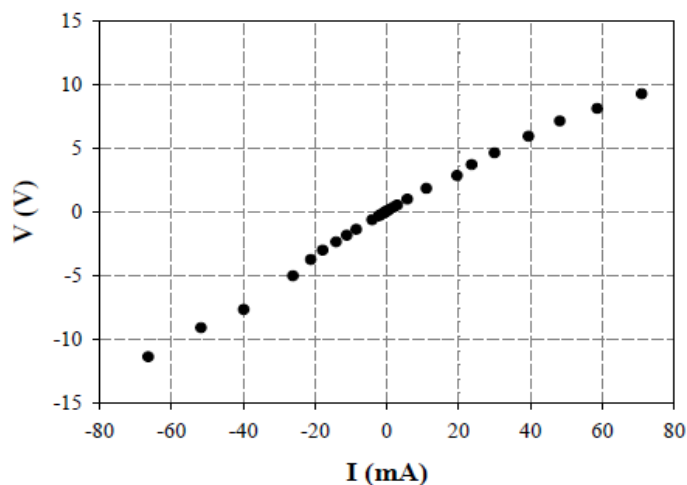
۴-۵- آماده سازی زیرلایه سیلیکون

ویفرهای سیلیکونی که به عنوان دومین زیرلایه از آنها استفاده شده از نوع P با قطر ۴ اینچ و ضخامت تقریبی $400 \mu m$ و با آلایش فسفر (P) و مقاومت سطحی $25-30 \Omega/\square$ بوده اند. در این ویفرها به منظور برقراری تماس اهمی در بخش پشتی آن از یک لایه نازک آلومینیوم با ضخامت $0.2 \mu m$ که به روش PVD^{۶۴} لایه نشانی شده است، استفاده شده است [۲۹]. برای حصول اطمینان از اهمی بودن تماس آلومینیوم با ویفر، یک قسمت از آن را با روش فیزیکی (سایش) برداشته و در مداری مشابه شکل (۴-۵) قرار داده و مشخصه جریان-ولتاژ آن را به دست آوردیم.



شکل (۴-۵): مدار الکتریکی برای بررسی اهمی بودن تماس آلومینیوم با سیلیکون نوع p

¹ Physical vapour deposition



شکل (۴-۶): مشخصه جریان-ولتاژ ویفر سیلیکون نوع p با تماس اهمی آلومینیوم

خطی بودن نمودار حاکی از اهمی بودن تماس لایه آلومینیوم با ویفر سیلیکون است. پس از برقراری اتصال اهمی، ویفر را در ابعاد $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ برش داده و قطعات را آماده مراحل شستشو می کنیم.

۴-۵-۱- سونش شیمیایی: قطعات برش خورده سیلیکون طی دو مرحله شستشو داده شدند. ابتدا آنها را به مدت پنج دقیقه در اتانول ۹۶٪ در حال جوش قرار داده، سپس برای حذف لایه اکسیدی روی سطح آن به مدت دو دقیقه در محلول ۲۵٪ حجمی CP-4 متشکل از اسید هیدروفلوئوریک (HF)، اسید نیتریک (HNO_3)، اسید استیک (CH_3COOH) و آب مقطر (DI water) با نسبتهای حجمی ۳:۳:۵:۳ شستشو می دهیم [۳۰]. در نهایت زیرلایه ها را با گاز ازت خشک نموده، آماده عملیات ماسک گذاری می کنیم.

۴-۵-۲- عملیات ماسک زنی: به منظور کنترل مساحت لایه نازک انباشت شده، مانند زیرلایه مس الکتروود را ماسک گذاری می کنیم. برای برقراری اتصال الکتریکی از یک مفتول مسی به همراه ورقه مس استفاده شد که پشت ویفر- در تماس با لایه آلومینیوم- قرار می گیرد. برای اطمینان بیشتر از

محل اتصال ورقه مس و لایه آلومینیومی در پشت ویفر سیلیکونی از چسب نقره استفاده می کنیم. ناحیه ای که لایه نشانی روی آن انجام می شود سطحی به شعاع ۵ mm است.



شکل (۴-۷): ویفر سیلیکون ماسک گذاری شده همراه با اتصال الکتریکی

۴-۶- روشهای پتانسیومتری^{۶۵}

۴-۶-۱- ولتامتری چرخه ای (CV)^{۶۶}:

قبل از عملیات لایه نشانی لازم است رفتار پتانسیودینامیکی برای مشخص کردن ناحیه احیای گونه های فلزی مورد بررسی قرار گیرد. این رفتار توسط منحنی ولتامتری چرخه ای (CV) انجام می شود. منحنی CV ابزاری قدرتمند برای مطالعه اولیه سیستم الکتروشیمیایی است و به وسیله آن می توان در مورد واکنش هایی که در الکترودها اتفاق می افتد اطلاعات مفیدی کسب کرد. در این تکنیک یک مولد موج، ولتاژ الکتروود را بین دو مقدار V_1 و V_2 با آهنگ ν ، به طور خطی روبش می کند (جریان کاتدی). سپس مولد جریان جهت روبش را عکس کرده و با همان آهنگ ولتاژ بین V_1 و V_2 را روبش می کند (جریان آندی). در واقع کامپیوتر جریان را به صورت تابعی از ولتاژ اعمال شده ذخیره می کند. به منظور درک فرآیند CV، یک واکنش معکوس پذیر مانند واکنش زیر که در الکتروود کار (WE) اتفاق می افتد در نظر گرفته می شود:

⁶⁵ Potentiometric Methods

⁶⁶ Cyclic Voltammogram

(۱-۴)

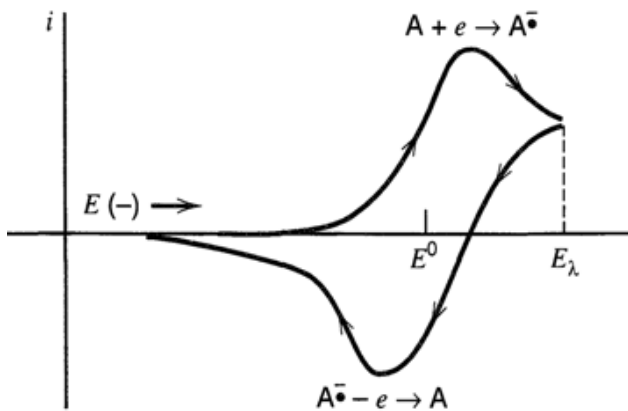


که O یک گونه از یون است که به R کاهش می یابد. اگر از جاروب ولتاژی آهسته استفاده کنیم چگالی جریان i_p به صورت یکنواخت با V افزایش می یابد. لیکن با افزایش آهنگ روبش (v)، قله ای در چگالی جریان ظاهر می شود. ارتفاع این قله با جذر آهنگ روبش (v) و غلظت گونه الکترواکتیو یعنی C_0 متناسب است و در دمای $25^\circ C$ با رابطه زیر داده می شود [۳۱]:

$$i_p = (-2.69 \times 10^5) n^{3/2} C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (۲-۴)$$

که D ثابت پخش و n تعداد الکترونها و والانس هر نمونه می باشد.

شکل (۸-۴) نمونه ای از منحنی ولتامتری چرخه ای را نشان می دهد. روبش منحنی از یک پتانسیل اولیه $E(-)$ شروع شده تا به مقدار E_λ می رسد (ناحیه کاتدی). رفته رفته با افزایش جریان در ناحیه کاتدی گونه A در قله این ناحیه احیا می شود. در روبش معکوس، منحنی مسیر E_λ تا پتانسیل اولیه $E(-)$ را طی می کند (ناحیه آندی). قله مشاهده شده در ناحیه آندی حاکی از اکسید شدن گونه A می باشد.



شکل (۸-۴): منحنی نوعی ولتامتری چرخه ای

در این شکل E^0 پتانسیل تعادلی است. نزدیک بودن پتانسیل دماغه های آندی و کاتدی به پتانسیل تعادل نشانه ای از برگشت پذیری کامل فرایند الکتردی است و دور شدن پتانسیل دماغه ها از این

پتانسیل نشانه دور شدن از برگشت پذیری و قرار گرفتن در ردیف واکنش های شبه برگشت پذیر می باشد و بالاخره عدم مشاهده دماغه برگشت، به برگشت ناپذیر بودن فرایند الکتردی مربوط می شود. گاهی ممکن است عدم مشاهده دماغه برگشت از ناپایداری محصول فرایند رفت و یا شرکت آن در واکنش های شیمیایی و تولید محصولات غیر الکتروفعال به وجود آید. در چنین مواردی با افزایش سرعت روبش پتانسیل دماغه برگشت ظاهر می شود [۳۱].

۴-۶-۲- کرونوآمپرومتری (CHA) ^{۶۷}:

در این روش پتانسیلی را به الکتروود کار اعمال و تغییرات جریان را در طول زمان اندازه می گیرند. مقدار پتانسیل معمولاً طوری انتخاب می شود که جریان اندازه گیری شده ماهیت جریان انتشار حد را داشته باشد. در این روش از سه الکتروود کار (WE)، مرجع (RE) و ثانویه (SE) استفاده می شود و اعمال پتانسیل ثابت با استفاده از یک پتانسیوستا انجام می گیرد. پای پتانسیل چنان اختلاف پتانسیلی را بین الکتروود کار (WE) و الکتروود ثانویه (SE) برقرار می کند که الکتروود کار (WE) پتانسیل ثابتی را نسبت به الکتروود مرجع (RE) در طول زمان نشان دهد.

در این روش به دلیل بی حرکت بودن الکتروود و محلول، شار ترکیب الکتروولیز شونده در اثر گسترش ضخامت لایه انتشار با گذشت زمان کاهش می یابد که به صورت کاهش جریان ظاهر می شود. در صورتی که شدت جریان اندازه گیری شده ماهیت انتشاری داشته باشد تغییرات آن در طول زمان از معادله کاترل ^{۶۸} پیروی می کند.

$$i(t) = nFAC^* \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2} \quad (۳-۴)$$

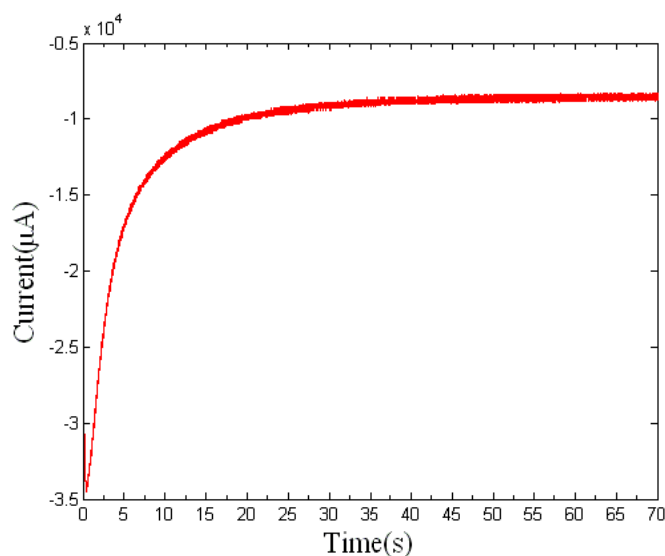
این معادله وابستگی شدت جریان را در هر لحظه به غلظت ترکیب آزمایشی C^* نشان می دهد. با رسم نمودار تغییرات $i - t^{-1/2}$ که به صورت خط راستی با عرض از مبدا برابر با صفر و

⁶⁷ Chronoamperometry

⁶⁸ Cottrell equation

شیب $nFAC^*\pi^{-1/2}D^{1/2}$ ظاهر می شود ضریب انتشار D را از روی شیب تعیین می کنند. از کروئوآمپرومتری برای توصیف مکانیسم رشد و هسته بندی لایه های نازک، همچنین آشکار سازی مکانیسم واکنش های الکتروشیمیایی نیز استفاده می کنند [۳۱].

شکل (۹-۴) منحنی کروئوآمپرومتری تک لایه Ni که بر زیرلایه Si رشد داده شده است را نشان می دهد.



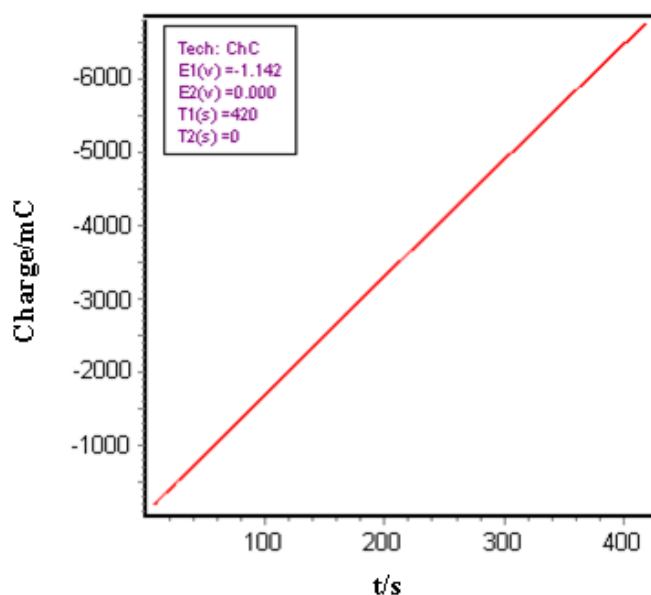
شکل (۹-۴): منحنی کروئوآمپرومتری لایه نازک Ni رشد یافته بر زیرلایه Si

از نمودار جریان- زمان ملاحظه می شود که با گذشت زمان جریان Ni مرتباً کاهش یافته و نهایتاً به مقدار ثابتی می رسد. این همان جریان پخش محدود است که به دلیل کم بودن غلظت یونهای Ni^{2+} ایجاد می گردد. در فصل ۵ به طور مفصل در خصوص منحنی های کروئوآمپرومتری لایه های Ni-Co-Cu رشد یافته بر زیرلایه Si بحث خواهد شد.

۴-۶-۳- کروئوکولومتری (CHC):^{۶۹}

روشی که با آن لایه نشانی انجام می گیرد، تحت پتانسیل ثابت است و تکنیک انجام آن کرومیکولومتری نامیده می شود. تامین پتانسیل ثابت برای الکتروود کار با استفاده از دستگاه پتانسیوستا عملی می شود. این دستگاه آن چنان اختلاف پتانسیلی را بین دو الکتروود کار و ثانویه برقرار می کند که الکتروود کار نسبت به الکتروود مرجع، پتانسیل ثابتی را به خود بگیرد. پتانسیل ثابت اعمال شده به الکتروود کار با توجه به منحنی CV محلول آزمایشی به دست می آید. برای ضخامت مورد نظر d بار q را از قانون فارادی به دست آورده سپس با اعمال ولتاژ به دست آمده از منحنی CV و اعمال بار q متناظر با ضخامت d به پتانسیوستا عملیات لایه نشانی را شروع می کنیم. شکل (۴-۱۰)

۱۰) منحنی کرومیکولومتری لایه آلیاژی Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه Cu را نشان می دهد.



شکل (۴-۱۰): منحنی کرومیکولومتری لایه آلیاژی Ni-Co-Cu به ضخامت $1 \mu\text{m}$ رشدیافته بر زیرلایه Cu

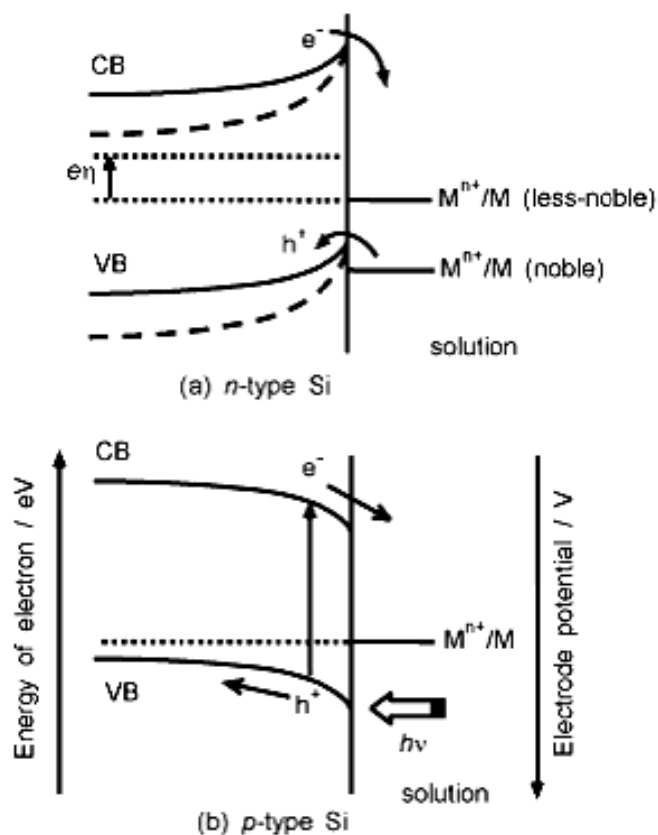
مقدار بار محاسبه شده با استفاده از قانون فارادی برای لایه ای به ضخامت $1 \mu\text{m}$ (شعاع ناحیه فاقد ماسک زیرلایه 9 mm می باشد) 6000 mC به دست آمده است. به جای بار اعمالی q می توان با زمان t متناظر با ولتاژ V کار کرد. در این حالت جریان i متناظر با ولتاژ V را از منحنی CV به دست آورده سپس با استفاده از رابطه $q=it$ ، زمان t را محاسبه می کنیم. حال به جای ولتاژ V و بار q ،

ولتاژ V و زمان t را به پتانسیوستا اعمال می کنیم. استفاده از همرفت، به صورت همزدن محلول و یا چرخاندن الکتروود (معمولاً الکتروود SE) برای کمک به انتقال ماده در روش کروئوکولومتری ضروری است [۳۱].

۴-۷- مکانیسم الکتروانباشت روی سطح سیلیکون

اهمیت انباشت فلزات به روشهای الکتروشیمیایی امری کاملاً شناخته شده است و امروزه فرایندهای الکتروشیمیایی برای تولید میکروساختارها و نانوساختارها در صنعت، توسعه گسترده ای پیدا کرده است. سیلیکون یکی از بسترهای مناسب برای رشد نانوساختارهاست. زیرلایه های سیلیکونی تک کریستالهایی با کیفیت بالا، تقریباً بدون دررفتگی، دارای دانسیته حجمی بسیار پایینی از ناخالصیها، و مقدار کنترل شده ای از آلاینش هستند. در مقیاس اتمی سطح مورد نظر نسبتاً تخت و هموار است که با استفاده از روشهای استاندارد موجود در صنعت میکروالکترونیک رشد داده می شود [۳۲]. از دیگر مزایای زیرلایه های سیلیکونی عدم چسبندگی بالا توسط لایه انباشت شده روی سطح آن است که این به دلیل بزرگ بودن ثابت شبکه سیلیکون (3.56 \AA) در مقایسه با ثابت شبکه فلزاتی مثل Ni، Co و Cu است (جدول (۲-۲)). در روش الکتروانباشت واکنش روی سطح سیلیکون به کندی پیش می رود و این به دلیل مقاومتی است که سیلیکون در برابر جریان از خود نشان می دهد [۳۳]. لذا فلز انباشت شده روی سطح سیلیکون به صورت جزیره ای سه بعدی رشد پیدا می کند که بر اساس مکانیزم ولمر-وبر توصیف می شود [۳۴].

در واکنش انباشت گونه فلزی روی سطح سیلیکون (واکنش کاتدی یا واکنش احیا) الکترون از نوار رسانش به محلول منتقل می شود یا حفره ای به نوار ظرفیت تزریق می شود. دیاگرام انرژی بر هم کنش الکتروولیت - سیلیکون در طی فرایند انباشت فلز روی سطح سیلیکون در شکل (۴-۱۱) آمده است [۳۳].

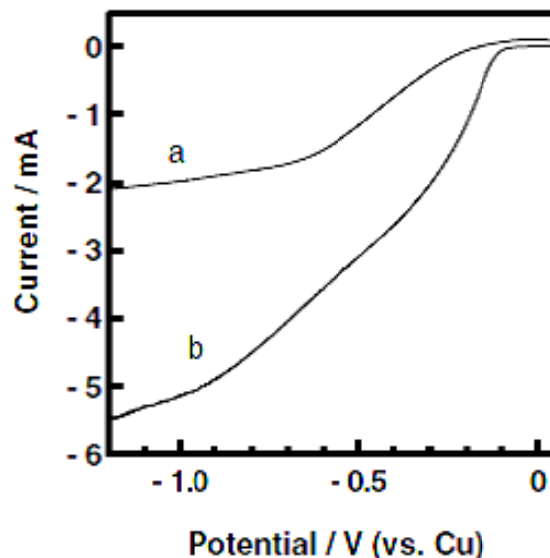


شکل (۴-۱۱): دیاگرام انرژی بر هم کنش الکترولیت - سیلیکون در طی انباشت فلز روی سطح: (a) سیلیکون نوع n و

(b) سیلیکون نوع p

برای سیلیکون نوع n پتانسیل احیا داخل ناحیه گاف نواری قرار می گیرد. موقعی که یک ولتاژ منفی به سیستم اعمال می شود حاملهای پتانسیل کاهش می یابند. اگر پتانسیل کاهش نزدیک نوار ظرفیت باشد انتقال بار از طریق نوار ظرفیت انجام می شود به دلیل فقدان الکترون در نوار رسانش برای نمونه سیلیکون نوع p هیچ گونه انباشتی در شرایط تاریک رخ نمی دهد. تابش موج الکترومغناطیسی با انرژی $h\nu$ به سطح سیلیکون موجب گذار الکترون به نوار رسانش شده در نتیجه الکترونهاي مورد نیاز برای انباشت گونه فلزی از این طریق تامین می گردند.

شکل (۴-۱۲) منحنی CV مربوط به زیرلایه متخلخل سیلیکونی نوع p در محلول ۰/۱ مولار CuSO_4 را یک بار در تاریکی و بار دیگر در شرایط نور نشان می دهد [۳۵].



شکل (۴-۱۲): منحنی CV مربوط به زیرلایه سیلیکون متخلخل نوع p در محلول ۰/۱ مولار CuSO_4 : (a) در تاریکی و (b) تحت تابش مستقیم نور

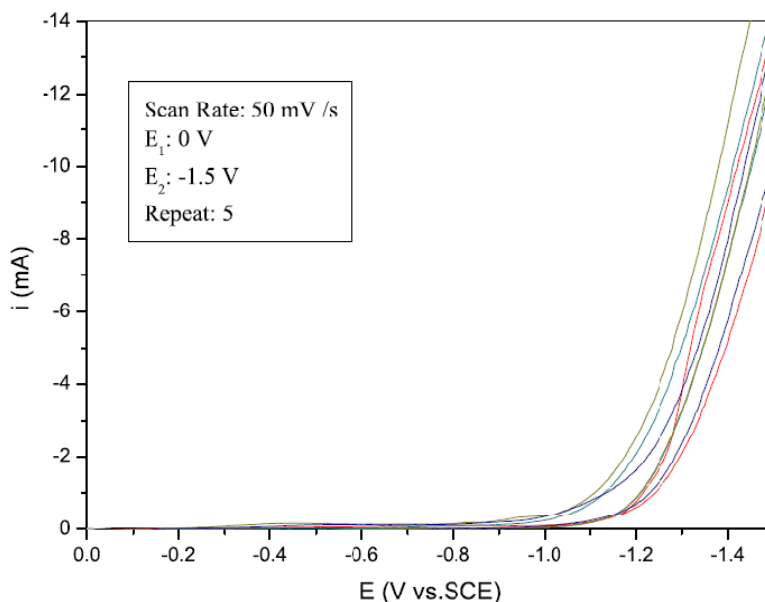
جریان کاتدی در منحنی a تماماً شامل سهم احیای یون Cu^{2+} است و اثری از جریان احیای H^+ دیده نمی شود. همان طور که قبلاً اشاره شد جریان تولید گاز هیدروژن (H_2) به صورت نامحدودی افزایش می یابد که این افزایش صعودی جریان در منحنی a شکل (۴-۱۲) دیده نمی شود. انباشت گونه Cu^{2+} از -0.2 V شروع شده و رفته رفته به جریان حدی می رسد به طوری که شیب منحنی پس از -0.7 V تقریباً صفر می شود لذا در شرایط تاریکی تولید گاز هیدروژن (H_2) سهمی در جریان ندارد. منحنی b تاثیر نور در منحنی CV را نشان می دهد. در این شرایط جفت الکترون - حفره تولید شده با محلول مبادله شده در نتیجه یون Cu^{2+} روی سطح انباشت می شود. همان طور که در شکل مشخص است بعد از حدود -0.1 V جریان با شیب زیادی افزایش می یابد به نحوی که به جریان حدی نمی رسیم. لذا سهمی از جریان مربوط به تولید گاز هیدروژن (H_2) خواهد بود [۳۶].

۴-۸- منحنی های CV زیرلایه های Cu و Si

پس از عملیات ماسک زنی لازم است رفتار پتانسیودینامیکی جهت الکتروانباشت بررسی شود که این رفتار توسط منحنی CV انجام می شود. در این بخش منحنی های CV مربوط به زیرلایه های Cu و Si به صورت جداگانه مورد تجزیه و تحلیل قرار می گیرند.

۴-۸-۱- منحنی CV مربوط به زیر لایه Cu:

شکل (۴-۱۳) منحنی CV مربوط به زیرلایه Cu در محلول بلانک^{۷۰} و شکل (۴-۱۴) منحنی CV مربوط به زیرلایه Cu در الکترولیت مورد استفاده در این تحقیق را نشان می دهد.



شکل (۴-۱۳): منحنی CV مربوط به زیرلایه Cu در محلول بلانک

محلول بلانک محلولی شامل تمامی مواد لازم برای انباشت به جز نمکهای فلزی است. با توجه به جدول (۴-۱) نمکهای کبالت مس و نیکل را حذف کرده از مابقی مواد با همان غلظت، به میزان

⁷⁰ blank

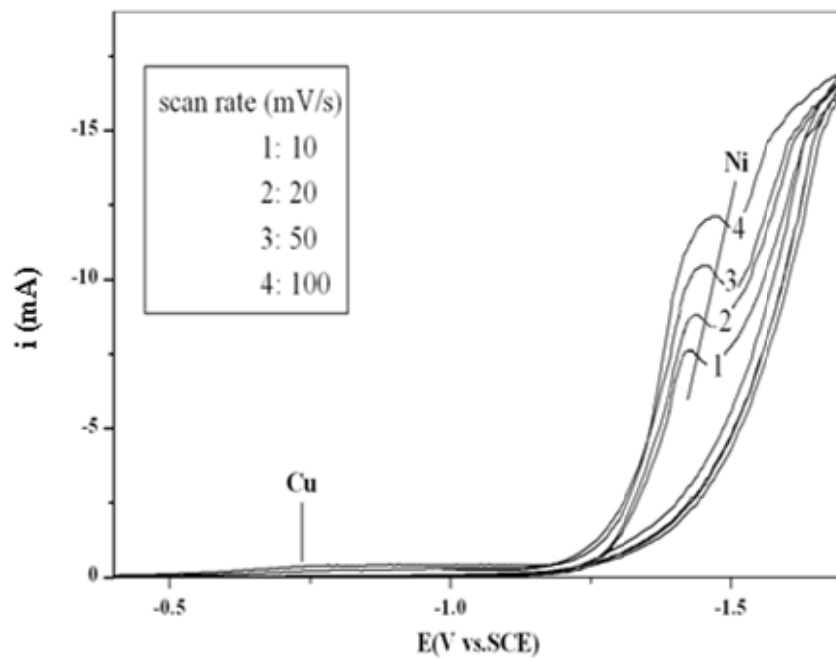
cc ۲۰۰ محلول بلانک تهیه می کنیم. مقایسه منحنی های CV به دست آمده از محلول بلانک و محلول الکترولیت نشان می دهد که افزایش جریان در نقاط مختلف روی منحنی ها مربوط به احیای نمکهای فلزی برای الکتروانباشت است یا این که احیای یونهای مواد افزودنی موجود در الکترولیت را مشخص می کند.

همان طور که از منحنی شکل (۴-۱۳) مشاهده می شود هیچ گونه افزایش جریانی تا ولتاژ $V -1.2$ دیده نمی شود. چنانکه انتظار داشتیم هیچ کدام از یونهای موجود در محلول بلانک در این ناحیه احیا نمی شوند. از ولتاژ $V -1.2$ به بعد جریان با شیب زیادی به طور نامحدود افزایش می یابد و این بیانگر این نکته است که در این ناحیه گاز هیدروژن (H_2) آزاد می شود [۳۷].

بررسی های انجام شده روی منحنی CV محلول بلانک نشان می دهد در محدوده پتانسیل $V -0.1$ تا $V -1.7$ هیچ گونه ای از مواد افزودنی موجود در الکترولیت احیا نمی شود لذا تغییرات موجود در منحنی CV محلول الکترولیت تماماً مربوط به احیای نمکهای فلزی در الکترولیت است.

منحنی CV مربوط به زیر لایه Cu در الکترولیت مورد استفاده در این تحقیق در شکل (۴-۱۴) آمده است. با توجه به اینکه هدف تعیین پتانسیل احیای گونه های فلزی است لذا محدوده مورد بررسی فقط شامل ناحیه کاتدی است و ناحیه آندی را در بر نمی گیرد. در این منحنی ها انباشت مس نزدیک $V -0.75$ زودتر از انباشت Co و Ni شروع می شود. کبالت در پتانسیل کاتدی بزرگتر از $V -0.75$ و نیکل در پتانسیل $V -1.25$ شروع به احیا می کند. در محدوده پتانسیل $V -1.25$ تا $V -1.5$ قله های کاتدی مشاهده شده ناشی از انباشت سینتیکی گونه نیکل است. با افزایش آهنگ روبش کاتدی این قله ها در جریانهای بالاتر رخ داده و به سمت پتانسیل های منفی تر جابجا می شوند. انباشت مس در محدوده پتانسیل $V -0.5$ تا $V -0.75$ تحت شرایط جریان پخشی و گونه های Co و Ni نیز تحت کنترل سینتیکی

انباشت می شوند [۳۸]. در پتانسیل های کاتدی بالاتر از $V -1.5$ جریان با شیب زیادی افزایش یافته و منحنی وارد ناحیه تولید گاز هیدروژن (H_2) می شود.

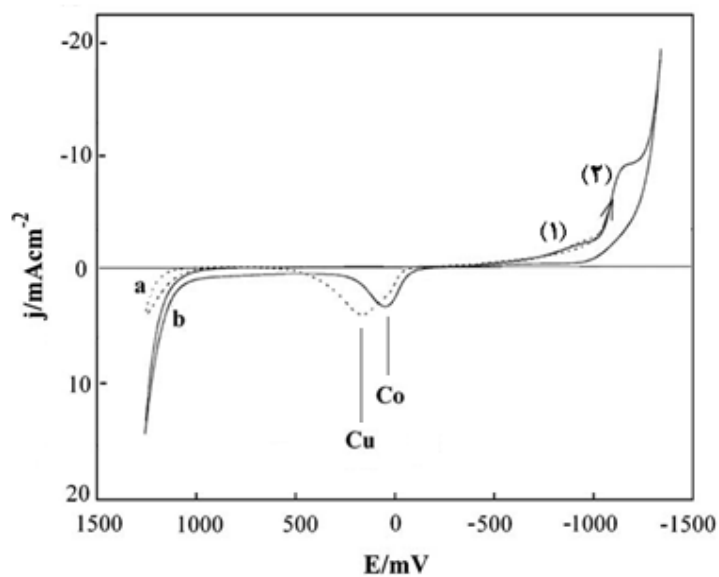


شکل (۴-۱۴): منحنی CV مربوط به زیرلایه Cu در محلول ۴ جدول (۴-۱)

بنابراین برای انباشت آلیاژ سه تایی Ni-Co-Cu گونه نجیب تر (Cu) تحت کنترل حدی و گونه های Ni و Co به طور همزمان تحت کنترل سینتیکی انباشت می شوند [۳۹ و ۴۰].

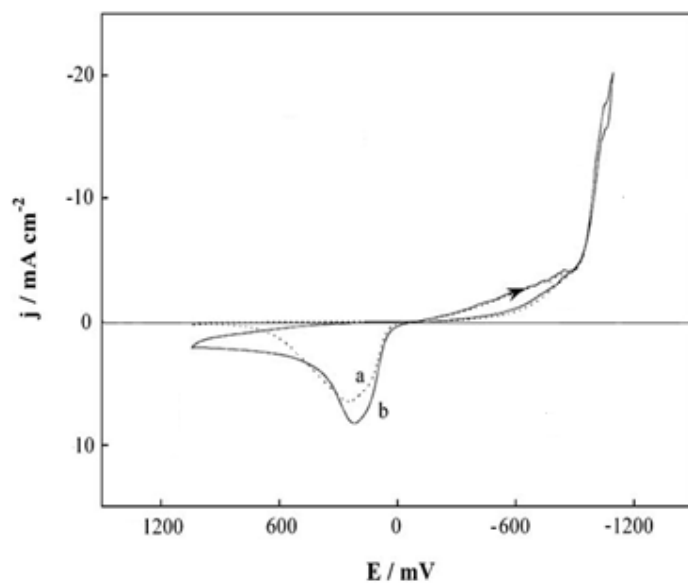
۴-۸-۲- منحنی CV مربوط به زیرلایه Si:

شکل های (۴-۱۵ الف) و (۴-۱۵ ب) منحنی های ولتامتری چرخه ای (CV) محلول ۴ جدول (۴-۱) را به ترتیب در شرایط عدم خوردگی و حالت به هم خوردگی محلول نشان می دهند. نواحی کاتدی و آندی هر دو شکل قبل از نواحی تولید گاز هیدروژن (H_2) و گاز اکسیژن (O_2) نشان داده شده اند.



شکل (۴-۱۵-الف): منحنی CV محلول ۴ جدول (۴-۱) تحت شرایط عدم به هم خوردگی محلول تا پتانسیل کاتدی

b برای منحنی a و -1300 mV برای منحنی b



شکل (۴-۱۵-ب): منحنی CV محلول ۴ جدول (۴-۱) تحت شرایط به هم خوردگی محلول ($\omega=100$ rpm) تا

پتانسیل کاتدی -1000 mV برای منحنی a و -1150 mV برای منحنی b

مطابق با ناحیه (۱) موقعی که جهت روبش عوض می شود رسوب در پتانسیل های مثبت تری اکسید می شود. (مطابق با اکسیداسیون مس خالص در قله آندی منحنی a) همچنین مطابق با ناحیه (۲) در روبش معکوس، قله اکسیداسیون به سمت پتانسیل های منفی تر حرکت می کند. آلیاژ Ni-Co نزدیک قله اکسیداسیون کبالت خالص - منطبق بر قله آندی منحنی b - اکسید می شود [۴۱]. انتقال قله اکسیداسیون تابعی از محدوده کاتدی است به طوری که با تغییر حد پتانسیل کاتدی قله های اکسیداسیون نیز جابجا می شوند.

با توجه به شکل (۴-۱۵-الف) مس در پتانسیل های کاتدی انباشت می شود به طوری که افزایش جریان در ناحیه (۱) بیانگر انباشت مس است و در ناحیه (۲) افزایش جریان ناشی از انباشت همزمان Co و Ni است [۴۲]. (پتانسیل های انباشت Co و Ni بسیار نزدیک به هم است.)

در شکل (۴-۱۵-ب) مشاهده می شود که تقلیل گونه های فعال نزدیک سطح الکتروود به تاخیر می افتد به طوری که ناحیه (۲) در این شکل در جریانهای بالاتری رخ می دهد. یعنی انباشت همزمان Co و Ni در پتانسیلهای منفی تر انجام شده، از طرفی انباشت گونه مس خالص نیز در محدوده پتانسیل کاتدی وسیع تری در مقایسه با منحنی شکل (۴-۱۵-الف) رخ می دهد.

قله آندی مشاهده شده در ناحیه جریانهای مثبت مشابه شکل (۴-۱۵-الف) است با این تفاوت که جریان این قله بیشتر از جریان قله آندی در شکل (۴-۱۵-الف) است و این به این دلیل است که در شرایط به هم خوردگی محلول همرفت عامل انتقال بار است [۱۱].

بررسی های انجام شده نشان می دهد که به هم خوردگی محلول تاثیر ناچیزی در ترکیب آلیاژ به دست آمده دارد چرا که در این شرایط تنها محل احیای گونه فلزی جابجا شده و تاثیر چندانی در جریان انباشت ندارد [۴۳-۴۵].

۴-۹- الکتروانباشت تک لایه Ni و لایه آلیاژی Ni-Co-Cu

هدف در این پایان نامه مطالعه تک لایه Ni و آلیاژ سه تایی Ni-Co-Cu به روش الکتروانباشت می باشد که در فصل بعدی با تغییر درصد مغناطیسی آلیاژ Ni-Co در شبکه مس به بررسی خواص آن خواهیم پرداخت. در این کار به منظور رشد لایه های نازک فلزی از الکتروانباشت تک حمام استفاده گردید. روشی که با آن لایه نشانی انجام گرفت، تحت پتانسیل ثابت بود و تکنیک انجام آن CHC می باشد. پتانسیل لازم جهت احیای یونهای Ni^{2+} ، Co^{2+} و Cu^{2+} با بهره گیری از منحنی CV حاصل شده است. با انتخاب بار الکتریکی q متناظر با پتانسیل اعمال شده بر اساس قانون فارادی به ضخامت d مورد نظر دست خواهیم یافت. کلیه عملیات لایه نشانی با یک سیستم پتانسیوستا توسط یک کامپیوتر و با استفاده از یک نرم افزار مناسب کنترل گردید. شکل (۴-۱۶) نمایی از سیستم الکتروانباشت مورد استفاده در این پایان نامه را نشان می دهد.



شکل (۴-۱۶): نمای سیستم الکتروانباشت مورد استفاده در این پروژه

این سیستم شامل یک دستگاه پتانسیوستا مدل BHP 2063+، سلول سه الکترودی و یک دستگاه کامپیوتر شخصی می باشد. الکترودهای کار ورقه Cu به ابعاد $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ و ویفر Si به ابعاد

SE یک صفحه پلاتینی با ابعاد $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ می باشد که $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ ماسک زده شده است. هیچ گونه واکنش شیمیایی با محلول انجام نمی دهد و RE الکتروود جیوه اشباع (SCE) است که همه پتانسیلها نسبت به این الکتروود سنجیده می شوند. RE در فاصله نزدیکی (بین 3 mm تا 1 cm) نسبت به WE قرار می گیرد. در حالی که SE در فاصله دورتری در حدود 14 cm نسبت به WE واقع می باشد. افت پتانسیل (iR) بین WE و RE به فاصله آنها از یکدیگر بستگی دارد و از افت پتانسیل بین WE و SE خیلی کمتر است. یکنواختی انباشت به شکل هندسی الکتروود ثانویه نیز بستگی دارد. با این حال خطوط جریان به سمت لبه زیرلایه منحرف می شوند و چگالی جریان یکنواخت نبوده و در نتیجه ضخامت لایه انباشتی در لبه ها نسبت به وسط بیشتر خواهد بود. همچنین باید توجه کرد که از آنجا که Cu و Co فلزاتی نجیب تر از Ni هستند به هنگام اعمال پتانسیل جهت انباشت Ni اتمهای Cu و Co نیز احیا می شوند. این شرایط برای لایه آلیاژی Ni-Co-Cu همواره برقرار بوده در حالی که برای تک لایه Ni به دلیل وجود تنها گونه Ni در محلول، می توان لایه خالص Ni را روی سطح زیرلایه انباشت نمود. لذا در مورد لایه Ni-Co-Cu بسته به غلظت گونه های فلزی موجود در محلول و ولتاژ اعمالی برای الکتروانباشت، درصد مواد تشکیل دهنده آلیاژ متفاوت بوده که در فصل بعدی مفصل در مورد آن بحث خواهد شد.

بحث و نتیجه گیری

در این فصل کلیه مراحل ساخت شامل تهیه محلول و آماده سازی زیرلایه های Si و Cu، به طور جداگانه بیان شد. سپس به بحث و بررسی در خصوص روشهای پتانسیومتری شامل ولتامتری چرخه ای (CV)، کروئوآمپرومتری (CHA) و کروئوکولومتری (CHC) برای آنالیز و رشد لایه های نازک پرداختیم. در ادامه مکانیسم رشد لایه های نازک روی زیرلایه سیلیکون به دلیل خواص ویژه زیرلایه های نیمرسانا در فرایند الکتروانباشت، مورد بررسی قرار گرفت و از روی منحنی های CV نشان داده شد که عملیات رشد روی این زیرلایه در شرایط تاریکی و در حضور نور کاملاً متفاوت می باشد. بررسی های انجام شده حاکی از این بود که فرایند رشد در روش الکتروانباشت قویاً تحت تاثیر نوع زیرلایه می باشد به طوری که واکنش بر سطح زیرلایه Si در مقایسه با زیرلایه Cu کندتر پیش می رود. در پایان فصل منحنی های CV مربوط به زیرلایه های Si و Cu، چگونگی فرایند رشد و آماده سازی لایه های نازک به روش الکتروانباشت مورد بحث قرار داده شد. در فصل بعدی به بررسی نانولایه های Ni و Ni-Co-Cu و در نهایت خواص مغناطیسی نانولایه آلیاژی Ni-Co-Cu خواهیم پرداخت.

فصل پنجم

مطالعه نانولایه های Ni و Ni-Co-Cu رشدیافته

بر زیرلایه های Cu و Si

- مقدمه
- پارامترهای ساختاری زیرلایه های Si و Cu جهت الکتروانباشت نانولایه های Ni-Co-Cu و Ni
- بررسی نانولایه Ni رشدیافته بر زیرلایه های Si و Cu
- بررسی نانولایه Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه های Si و Cu
- بررسی اثر تغییر ولتاژ انباشت بر مکانیسم رشد و هسته بندی نانولایه Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه Si
- بررسی اثر تغییر دمای الکترولیت بر نانولایه Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه Si
- بررسی اثر تغییر دمای الکترولیت بر اندازه گیریهای مغناطیسی نانولایه Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه Si
- بحث و نتیجه گیری

۵-۱- مقدمه

در این فصل لایه های نازک Ni و ترکیب آلیاژی Ni-Co-Cu را که تحت تاثیر عوامل مختلف بر انباشت مانند نوع زیرلایه، ولتاژ انباشت و دمای الکترولیت تهیه شده اند با استفاده از دستگاه پراش پرتوی X و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مورد مطالعه و بررسی قرار خواهند گرفت. همچنین خواص مغناطیسی لایه آلیاژی Ni-Co-Cu رشد داده شده روی سطح Si در الکترولیت با دماهای متفاوت، با استفاده از سیستم AGFM بررسی شده است.

۵-۲- پارامترهای ساختاری زیرلایه های Cu و Si جهت الکتروانباشت

نانولایه های Ni و Ni-Co-Cu

پس از شناخت رفتار پتانسیودینامیکی الکترولیت و پیش از پرداختن به چگونگی الکتروانباشت، پارامترهای ساختاری موثر بر رشد این نوع لایه ها بر زیرلایه های Cu و Si بررسی می شوند. با توجه به اینکه زیرلایه های Cu دارای ساختار بلوری fcc با بافت قوی (۲۰۰) می باشند، انتظار می رود که لایه های با ساختار fcc رشد داده شده روی این زیرلایه به دلیل مشابهت ساختاری زیرلایه، از ساختار زیرلایه پیروی کند و رشد بلوری لایه در راستای (۲۰۰) صورت پذیرد. به این دلیل مقایسه دو ساختار رشدیافته بر دو زیرلایه Cu و Si دارای اهمیت است. زیرلایه مس و سیلیکون هر دو دارای ساختار مکعبی fcc هستند. زیرلایه Cu دیامغناطیس و زیرلایه Si غیرمغناطیسی است، تفاوت عمده دیگر این دو زیرلایه اختلاف در ثابت شبکه آنهاست به نحوی که ثابت شبکه مس 3.61 \AA و سیلیکون 3.57 \AA می باشد. بنابراین هنگامی که لایه نازک Ni با ثابت شبکه 3.52 \AA بر روی زیرلایه های مس و سیلیکون انباشت می شود، بر اساس آنچه که در بخش (۲-۵-۴) بیان شد و نیز مطابق داده های

جدول (۱-۵)، پارامتر f برای لایه نازک Ni رشدیافته بر سطح Si بسیار بزرگتر از پارامتر f لایه نازک Ni رشدیافته بر سطح Cu می باشد، این موضوع سبب می شود که در فصل مشترک لایه نیکل با سطح سیلیکون اثراتی از شکستگی یا دررفتگی مشاهده شود که در ادامه از روی تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) توضیح داده خواهد شد. ثوابت شبکه سه عنصر Ni، Co و Cu بسیار نزدیک به هم بوده لذا در مورد لایه های آلیاژی Ni-Co-Cu نیز بسته به پارامتر شبکه به دست آمده از نتایج آنالیز XRD، اختلاف بین ثابت شبکه لایه آلیاژی و زیرلایه سیلیکون موجب کشش نسبتاً قابل ملاحظه ای در فصل مشترک لایه و زیرلایه خواهد شد.

جدول (۱-۵): پارامتر f برای نانولایه Ni رشدیافته بر زیرلایه های Si و Cu

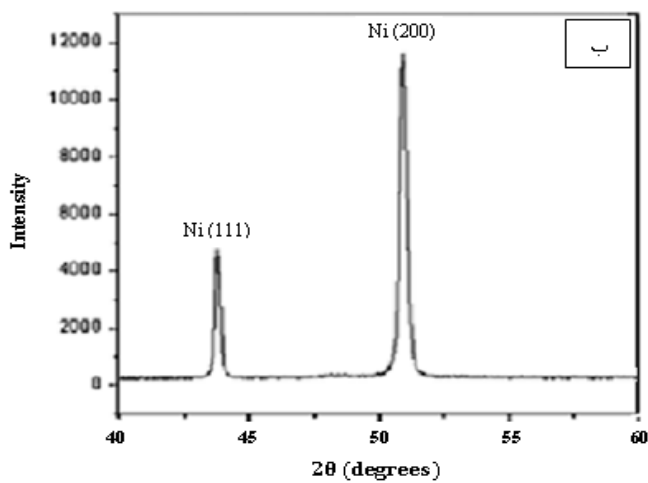
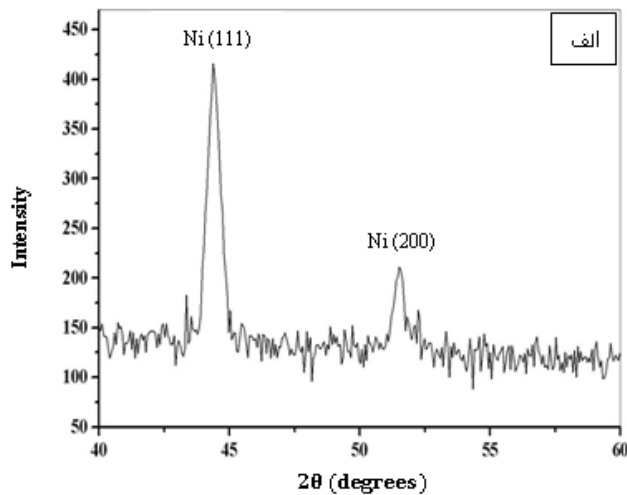
| زیرلایه | ماده | f |
|---------|------|------|
| Si | Ni | ۰٫۳۵ |
| Cu | Ni | ۰٫۰۲ |

در قسمتهای بعد ابتدا رشد لایه ها بر روی زیرلایه Cu با بافت قوی (۲۰۰) بررسی شده و سپس یک لایه رشدیافته بر زیرلایه Si با جهت رشد (۱۱۱)، با لایه مشابهی که بر زیرلایه Cu رشد یافته مقایسه گردیده است.

۳-۵- بررسی نانولایه Ni رشدیافته بر زیرلایه های Si و Cu

شکل های (۱-۵-الف) و (۱-۵-ب) به ترتیب طیف های پراش پرتوی X لایه نازک Ni به ضخامت حدود ۱۰۰ nm، که تحت ولتاژ ۱۱ V- از محلول داده شده در جدول (۱-۴) بر زیرلایه های

سیلیکون و مس رشدیافته را نشان می دهد. لازم به ذکر است که ضخامت لایه ها با استفاده از قانون فارادی محاسبه گردیده است.



شکل (۵-۱): طیف پراش پرتوی X نانولایه Ni بر زیرلایه: الف) Si (ب) Cu

طیف های حاصل ساختار بلوری مناسب برای لایه Ni رشدیافته روی هر دو زیرلایه را نشان داده و قله های مشاهده شده در هر دو شکل بیانگر یک ساختار fcc می باشد.

لایه نشانی Ni روی بستر سیلیکون در الکترولیت با دمای 23°C انجام شده است. در زوایای بزرگتر قله های پراش صفحات (۲۲۰) و (۳۱۱) نیز مشاهده شده که در مقایسه با قله های (۱۱۱) و (۲۰۰)

از شدت بسیار کمتری برخوردار بوده لذا برای مقایسه با زیرلایه Cu بخش زوایای بزرگ طیف در اینجا نشان داده نشده است.

نتایج حاصل از آنالیز الگوی پراش پرتوی X نمونه Ni رشدیافته بر روی زیرلایه های Si و Cu برای تعیین محل قله ها، ثابت شبکه، اندازه دانه ها و کشش در جدول (۵-۲) آمده است.

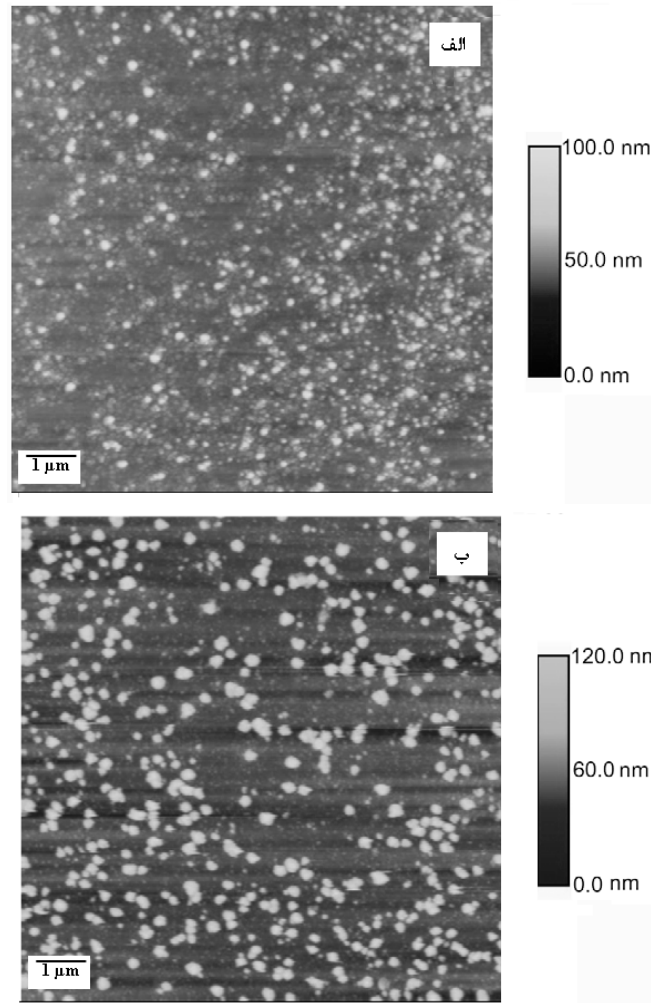
جدول (۵-۲) : محل قله ها، ثابت شبکه، اندازه دانه ها و کشش برای نانولایه Ni رشدیافته بر زیرلایه های Si و Cu

| زیرلایه | 2θ (111) (deg.) | 2θ (200) (deg.) | a(Å) ثابت شبکه | D (nm) متوسط اندازه دانه ها | f کشش |
|---------|--------------------|--------------------|-------------------|-----------------------------------|----------|
| سیلیکون | ۵۲/۱۰ | ۴۴/۶۹ | ۳/۸۴ | ۴۷/۹۷ | ۰/۲۹ |
| مس | ۵۰/۸۱ | ۴۳/۷۸ | ۳/۶۳ | ۲۳/۸۵ | ۰/۰۰۵ |

لایه Ni رشدیافته بر هر دو زیرلایه Si و Cu در راستای ترجیحی زیرلایه دارای نظم بیشتری بوده و در نتیجه دارای اندازه دانه کوچکتری می باشد که نشان دهنده تاثیر زیرلایه بر رشد لایه Ni می باشد. همانطور که انتظار می رود اندازه دانه ها برای هر دو زیرلایه در راستای روآراستی لایه کوچکتر می باشد. برای زیرلایه Si قله (۱۱۱) در مقایسه با قله (۲۰۰) از شدت بیشتری برخوردار است در حالی که در مورد زیرلایه Cu این رفتار بر عکس می باشد. اندازه متوسط دانه بزرگتر برای زیرلایه Si نشانگر ساختار بلوری مناسب تر می باشد. نتایج به دست آمده با گزارشات علمی سازگاری خوبی دارد [۴۶ و ۴۷].

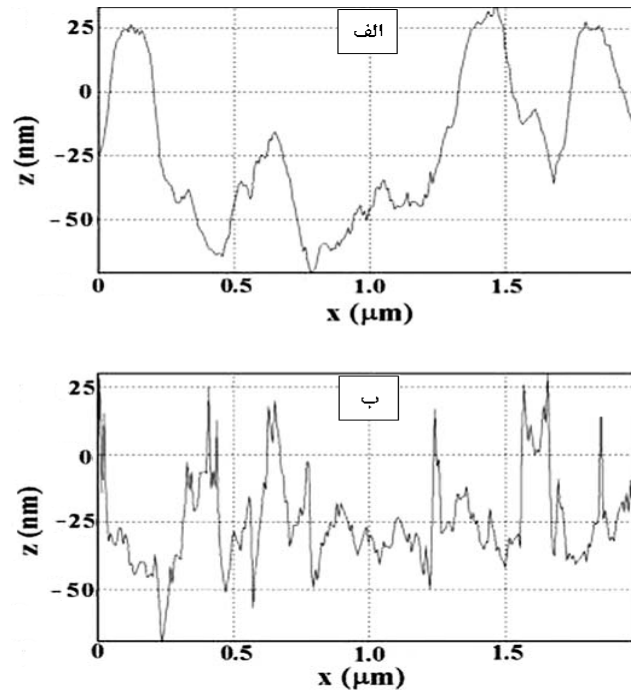
با توجه به اینکه در ولتاژ ثابت ۱/۱ V- جریان انباشت برای لایه نشانی Ni روی سطح سیلیکون کمتر از جریان انباشت روی زیرلایه مس می باشد لذا متوسط اندازه دانه ها بر زیرلایه سیلیکون بزرگتر از متوسط اندازه دانه ها روی سطح مس است. در واقع در جریانهای بالاتر تعداد هسته های تشکیل شده افزایش یافته و اندازه آنها کوچکتر می شود [۳۸].

تصاویر AFM گرفته شده از لایه های رشد داده روی زیرلایه های Cu و Si به ترتیب در شکل های (۲-۵-الف) و (۲-۵-ب) نشان داده شده اند.



شکل (۲-۵): تصاویر AFM از نانولایه Ni رشدیافته بر زیرلایه : الف) Cu ب) Si

در شکل (۲-۵-الف) تصویر نسبتاً هموارتری دیده می شود، در حالی که در شکل (۲-۵-ب) علاوه بر ناهمواری های بیشتر، اثراتی از شکستگی نیز در سطح مشاهده می شود که ناشی از اختلاف زیاد پارامتر f به دست آمده برای لایه Ni رشدیافته بر دو زیرلایه Si و Cu می باشد که مقادیر آن در جدول (۲-۵) آمده است. منحنی های شکل (۳-۵) میزان این ناهمواری ها را نشان می دهد.

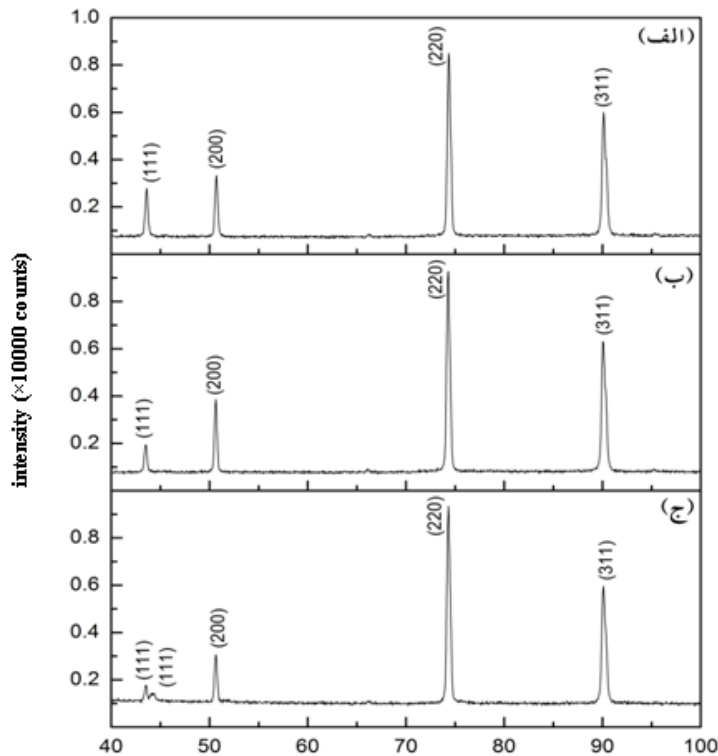


شکل (۳-۵): ناهمواریهای نانولایه Ni رشدیافته بر سطح زیرلایه : الف) Cu ب) Si

نتایج به دست آمده از مطالعه پراش پرتوی X، مشخص می کند که نوع زیرلایه تأثیر بسزایی بر ساختار بلوری نانولایه ها دارد.

۵-۴- بررسی نانولایه Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه های Cu و Si

در شکل (۴-۵) الگوی پراش پرتوی X مربوط به سه نمونه Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه Cu تهیه شده مطابق با جدول (۴-۱) نشان داده شده است. طیف های حاصل ساختار بلوری مناسب برای لایه آلیاژی Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه Cu را نشان می دهد. قله های مشاهده شده در طیف XRD ثبت شده مطابق با ساختار بلوری fcc لایه های آلیاژی می باشد. رشد در دمای اتاق و در الکترولیت با دمای 23°C انجام شده است. لازم به ذکر است که مطابق جدول (۴-۱) مقدار مولی Co در این نمونه ها یکسان ولی دارای مقادیر مولی Ni و Cu متفاوتی هستند.



شکل (۵-۴): الگوی پراش پرتوی X نانولایه های Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه Cu تهیه شده با: (الف) محلول شماره ۳ و در ولتاژ ۱۰۲۵ V- (ب) محلول شماره ۴ و در ولتاژ ۰۹۵ V- (ج) محلول شماره ۴ و در ولتاژ ۱۱ V-.

نتایج حاصل از آنالیز الگوی پراش پرتوی X در جدول (۵-۳) آمده است. مقایسه ثوابت شبکه نمونه ها نشان می دهد که ثابت شبکه نمونه (ب) از دو نمونه دیگر کمی بزرگ تر است. با توجه اینکه ثابت شبکه مس (3.615 \AA) از ثابت شبکه کبالت (3.545 \AA) و نیکل (3.524 \AA) بزرگتر است، می توان نتیجه گرفت که درصد مس در این نمونه از دو نمونه دیگر بیشتر است. در نمونه (ب) محل قله های پراش در مقایسه با محل قله های پراش دو نمونه دیگر به سمت زوایای کوچکتر جابجا شده اند که می تواند گواه دیگری بر این باشد که درصد مس در این نمونه بیشتر از دو نمونه (الف) و (ج) است. با افزایش میزان مس در آلیاژ، ثابت شبکه نمونه به سمت ثابت شبکه مس پیش می رود لذا کشش (f) لایه کاهش می یابد به طوری که در نمونه (ب) که دارای بیشترین درصد مس می باشد با کمترین کشش مواجه هستیم.

در طیف XRD نمونه (الف) و (ب) هیچ قله اضافه مربوط به تشکیل فاز ثانویه و یا عناصر منفرد در ترکیب مشاهده نمی شود که می تواند بیانگر این واقعیت باشد که آلیاژ یکنواختی تشکیل شده است. نتایج فوق در توافق با گزارشات دیگران است [۴۵]. در طیف XRD نمونه (ج) یک قله اضافه با شدت خیلی کم نزدیک قله (۱۱۱) آلیاژ مشاهده می شود که زاویه پراش متناظر به آن، مربوط به عنصر کبالت می باشد. این حاکی از آن است که احتمالاً خوشه هایی از کبالت در آلیاژ تشکیل شده است. حضور خوشه های کبالت و به تبع آن کوچک شدن ثابت شبکه موجب شده کشش (f) در این نمونه به نسبت دو نمونه (الف) و (ب) بیشتر شود.

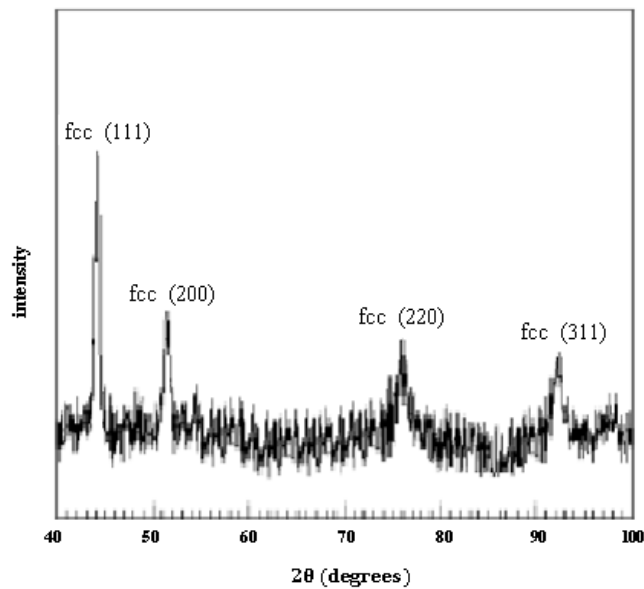
در هر سه نمونه قله (۲۲۰) با ماکزیمم شدت نسبت به دیگر قله ها راستای روآراستی لایه ها را نشان می دهد. متوسط اندازه دانه ها در هر سه لایه تقریباً مشابه و حدود ۲۴ nm می باشد.

جدول (۳-۵): محل قله ها، ثابت شبکه، اندازه دانه و کشش نانولایه های Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه Cu

| f کشش | D (nm) متوسط اندازه دانه ها | a(Å) ثابت شبکه | 2θ (311) (deg.) | 2θ (220) (deg.) | 2θ (200) (deg.) | 2θ (111) (deg.) | نمونه |
|----------|-----------------------------------|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------|
| ۰/۰۰۲ | ۲۴/۲۷ | ۳/۶۰۰ | ۹۰/۱۷۹ | ۷۴/۳۷۴ | ۵۰/۶۹۷ | ۴۳/۵۹۷ | (الف) |
| ۰/۰۰۱ | ۲۴/۹۸ | ۳/۶۰۵ | ۹۰/۱۲۷ | ۷۴/۳۱۱ | ۵۰/۶۳۵ | ۴۳/۵۰۸ | (ب) |
| ۰/۰۰۴ | ۲۳/۱۱ | ۳/۵۹۲ | ۹۰/۱۴۲ | ۷۴/۳۳۳ | ۵۰/۶۴۳ | ۴۳/۵۲۴ ۴۴/۲۱۷ | (ج) |

شکل (۵-۵) الگوی پراش پرتوی X مربوط به نمونه آلیاژی Ni-Co-Cu رشدیافته بر سطح سیلیکون مطابق با محلول ۴ جدول (۱-۴) را نشان می دهد. نمونه مذکور در شرایطی مشابه با نمونه (ج) گزارش شده در جدول (۳-۵) رشد داده شده است، با این تفاوت که برای این نمونه از زیرلایه Si استفاده کرده ایم. طیف XRD لایه بر خلاف لایه رشدیافته بر زیرلایه Cu دارای یک طیف زمینه ای

می باشد که احتمالاً از زیرلایه Si ایجاد شده است. طیف حاصل تشکیل ساختار fcc را نشان می دهد. راستای (۱۱۱) با بیشترین شدت نسبت به بقیه راستاها جهت روآراستی لایه را مشخص می کند به طوری که در این نمونه بر خلاف نمونه (ج) در جدول (۳-۵)، لایه از ساختار زیرین خود تبعیت کرده است. در طیف به دست آمده قله های اضافی مربوط به تشکیل فاز ثانویه یا عناصر منفرد مشاهده نمی شود، که بر خلاف نتایج به دست آمده از طیف (ج) در شکل (۴-۵) می باشد.



شکل (۵-۵): طیف پراش پرتوی X نانولایه Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه Si

نتایج حاصل از آنالیز الگوی پراش پرتوی X برای تعیین محل قله ها، ثابت شبکه، اندازه دانه ها و کشش در جدول (۴-۵) آمده است.

جدول (۴-۵) : محل قله ها، ثابت شبکه، اندازه دانه و کشش برای نانولایه Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه Si

| f کشش | D (nm) متوسط اندازه دانه ها | a(Å) ثابت شبکه | 2θ (311) (deg.) | 2θ (220) (deg.) | 2θ (200) (deg.) | 2θ (111) (deg.) |
|-----------------|--|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| ۰,۳۴۵ | ۳۴,۱۹ | ۳,۵۵۶ | ۹۱,۱۰۹ | ۷۴,۸۴۰ | ۵۱,۰۹۷ | ۴۳,۹۵۷ |

جریانی که در ولتاژ $V_{1/1}$ - برای لایه نشانی روی سطح سیلیکون اعمال می شود به دلیل تفاوت در مقاومت الکتریکی زیرلایه، کمتر از جریان اعمالی در ولتاژ $V_{1/1}$ - برای لایه نشانی روی سطح مس است، لذا متوسط اندازه دانه های آلیاژ مذکور بر روی سطح سیلیکون در این ولتاژ بزرگتر از متوسط اندازه دانه های همان آلیاژ روی سطح مس می باشد. مکان قله های ذکر شده در جدول (۴-۵) در مقایسه با مکان قله های ثبت شده از طیف پراش نمونه (ج) در جدول (۳-۵) به سمت زوایای بزرگتری جابجا شده است، لذا می توان نتیجه گرفت که در نمونه رشدیافته بر سطح سیلیکون درصد گونه مس کمتر از درصد مس در نمونه (ج) در جدول (۳-۵) است. این رفتار سبب شده کشش (f) این لایه بیشتر از کشش نمونه (ج) جدول (۳-۵) به دست آید. از طرف دیگر بزرگتر بودن متوسط اندازه دانه های آلیاژ رشدیافته بر سطح سیلیکون نسبت به نمونه رشدیافته بر سطح مس (نمونه ج) جدول (۳-۵) دلیل دیگری است که مشخص می کند درصد مس در این نمونه کمتر از درصد مس در نمونه مشابهی است که بر سطح مس رشدیافته است.

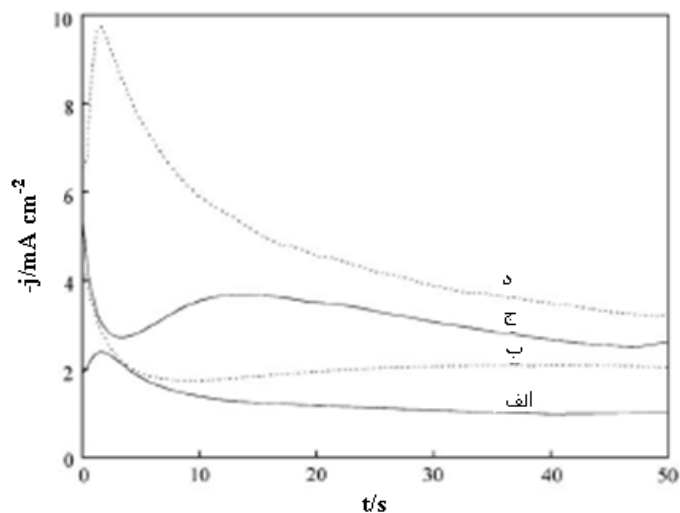
نتیجه حاصل از آنالیز جذب اتمی برای تعیین درصد عناصر موجود در آلیاژ به قرار زیر است: ۴۹٪ مس، ۳۶٪ کبالت و ۱۵٪ نیکل. نتایج به دست آمده از رشد آلیاژ Ni-Co-Cu روی زیرلایه Si با نتایج گزارشات دیگران تطابق خوبی دارد [۴۸].

در بخشهای بعدی خواهیم دید که میزان ترکیبات عناصر به کار رفته در آلیاژ Ni-Co-Cu در ولتاژ ثابت، با افزایش دمای الکترولیت تغییر خواهند کرد.

۵-۵- بررسی اثر تغییر ولتاژ انباشت بر مکانیسم رشد و هسته بندی

نانولایه Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه Si

در این بخش آنالیز منحنی های کرومواپرومتری (CHA) مطابق آنچه که در بخش (۴-۶-۲) بیان شد، برای توصیف رشد و هسته بندی نمونه های آلیاژی Ni-Co-Cu ارائه شده است. منحنی های CHA نمونه ها در شرایط بدون هم خوردگی محلول در شکل (۵-۶) نشان داده شده است.



شکل (۵-۶): منحنی های کروئوآمپرومتری نانولایه های Ni-Co-Cu رشد یافته بر زیر لایه Si از محلول ۴ جدول (۴-۱) بدون هم خوردگی در ولتاژ: الف) -850 mV ب) -950 mV ج) -975 mV د) -1000 mV

همانطور که در شکل دیده می شود رفتار این منحنی ها به نحوی است که پس از مدت زمانی میرا شده و به یک جریان حدی می رسیم. افت و خیزهای جریان تا قبل از رسیدن به جریان حدی، مکانیسم هسته بندی لایه ها را مشخص می کند و شروع جریان حدی به معنای اتمام هسته بندی است.

هر یک از منحنی های (الف) تا (د) در پتانسیل ثابت از -850 mV تا -1000 mV مطابق با نتایج به دست آمده از منحنی های ولتامتری (CV) شکل (۴-۱۵) رسم شده اند.

منحنی (الف) در -850 mV مربوط به ناحیه انباشت مس می باشد و قله مشاهده شده در این منحنی احیای گونه مس خالص را نشان می دهد. در این پتانسیل فقط مس انباشت می شود لذا پس از قله جریان میرا شده و به جریان حدی می رسیم.

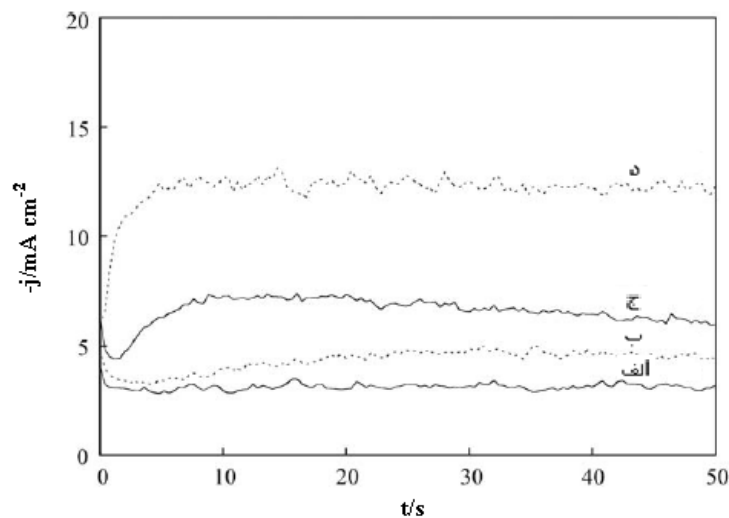
در منحنی های (ب) و (ج) با افزایش ولتاژ کاتدی گونه مس در زمان کوتاهی احیا شده و گونه های Ni و Co همزمان روی سطح انباشت می شوند. در پتانسیل های منفی تر زمان انباشت مس خالص

کوتاه و کوتاه تر می شود لذا انباشت همزمان Ni و Co به دلیل نزدیک بودن ولتاژ انباشت این دو گونه حائز اهمیت می شود.

در منحنی (د) افت شدید جریان پس از قله به علت کاهش غلظت گونه فعال در نزدیکی سطح الکتروود است به طوری که با شیب زیادی به جریان حدی می رسیم.

بررسی منحنی های کروئامپرومتری نشان می دهد که با افزایش ولتاژ کاتدی جریان هسته بندی افزایش یافته که بیانگر افزایش تعداد هسته ها می باشد لیکن هسته بندی در زمان کوتاه تری رخ می دهد. همچنین افزایش جریان در پتانسیلهای منفی تر نشان می دهد Co و Ni بیشتری روی سطح انباشت می شود به طوری که افت شدید جریان پس از قله مشاهده شده در منحنی، کاهش غلظت گونه مس نزدیک به سطح الکتروود را مشخص می کند.

در شرایط به هم خوردگی محلول، منحنی های کروئامپرومتری در همان ولتاژها مطابق شکل (۵-۷) خواهد بود که بر اساس نتایج منحنی CV شکل (۴-۱۵-ب) رسم شده است.



شکل (۵-۷): منحنی های کروئامپرومتری نانولایه های Ni-Co-Cu رشد یافته بر زیرلایه Si از محلول ۴ جدول (۴-۱) در شرایط هم خوردگی ($\omega = 100 \text{ rpm}$) در ولتاژ: الف) -850 mV ب) -950 mV ج) -975 mV د) -1000 mV

در منحنی های (الف) تا (د) پس از افزایش جریان، چگالی جریان شبه ایستایی مشاهده می شود. در شرایط به هم خوردگی محلول، محدوده انباشت گونه مس بزرگتر است به طوری که منحنی به دست آمده در شکل (۷-۵) نشان می دهد که غلظت گونه مس نزدیک سطح الکتروود در مقایسه با منحنی های شکل (۶-۵) کاهش کمتری دارد.

۵-۶- بررسی اثر تغییر دمای الکترولیت بر نانولایه Ni-Co-Cu رشدیافته بر

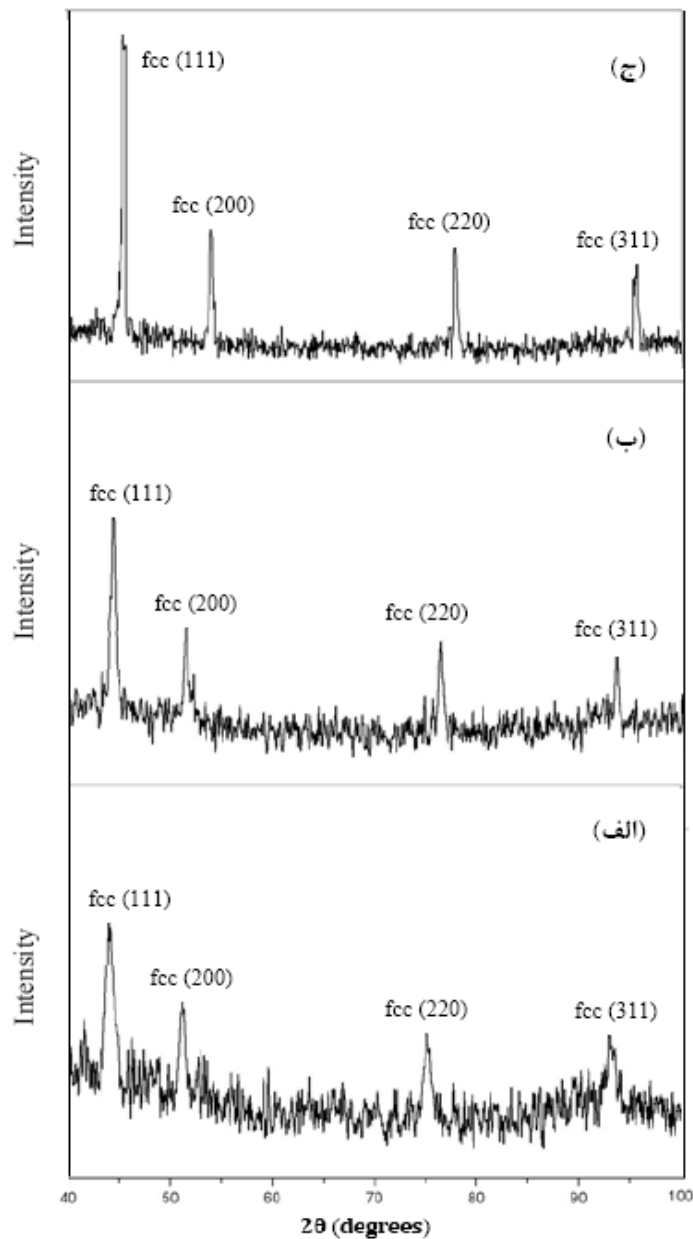
زیرلایه Si

همانطور که در فصل دوم نیز اشاره شد دمای الکترولیت یکی از فاکتورهای مؤثر در رشد لایه های نازک است، به طوری که با افزایش دمای محلول ضریب پخش و شار ماده ای که باید انباشت شود افزایش می یابد. جهت بررسی اثر تغییر دمای الکترولیت بر ساختار لایه Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه Si، نمونه ها در شرایطی مشابه با نمونه گزارش شده در جدول (۴-۵) و در ولتاژ ۱٫۱ V- با ضخامتی در حدود ۱۰۰ nm رشد داده شده اند لیکن دمای الکترولیت ها در حین انباشت متفاوت بوده است.

با افزایش دما از ۴۵ °C محلول شروع به تبخیر شدن می کند و این فرایند تا دمای ۶۵ °C ادامه دارد. با تبخیر الکترولیت انتظار می رفت که pH محلول تغییر کند، لذا پس از انجام آزمایش، pH محلول اندازه گیری شد و مشاهده گردید که مقدار آن از ۴٫۸ به ۳٫۶ کاهش یافته است. شکل (۸-۵) الگوی پراش پرتوی X نمونه های Ni-Co-Cu رشدیافته بر سطح زیرلایه Si را نشان می دهد. شکل های (الف) تا (ج) به ترتیب مربوط به الکترولیت با دماهای ۴۵ °C، ۵۵ °C و ۶۵ °C می باشد. نمونه ها از محلول ۴ جدول (۴-۱) رشد داده شده اند.

طیف های XRD ثبت شده نشان می دهند که لایه ها دارای ساختار مناسب می باشند. در همه طیف ها ساختار fcc با جهت گیری ترجیحی در راستای (۱۱۱) می باشد. جهت روآراستی لایه ها در

دماهای مختلف مانند نمونه جدول (۴-۵) در همان راستای (۱۱۱) است با این تفاوت که با افزایش دما میزان روآراستی لایه افزایش یافته است. هیچ قله اضافه مربوط به تشکیل فاز ثانویه و یا فلز خالص موجود در ترکیب در طیف ها دیده نمی شود.



شکل (۴-۵): الگوی پراش پرتوی X نانولایه های Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه Si در ولتاژ ۱/۱- V در الکترولیت

با دمای: (الف) ۴۵° c (ب) ۵۵° c (ج) ۶۵° c

نتایج حاصل از آنالیز الگوی پراش پرتوی X برای تعیین محل قله ها، ثابت شبکه، اندازه دانه ها و کشش در جدول (۵-۵) آمده است.

جدول (۵-۵) : محل قله ها، ثابت شبکه، اندازه دانه و کشش نانولایه های Ni-Co-Cu رشدیافته بر زیرلایه Si در دماهای الکترولیت متفاوت

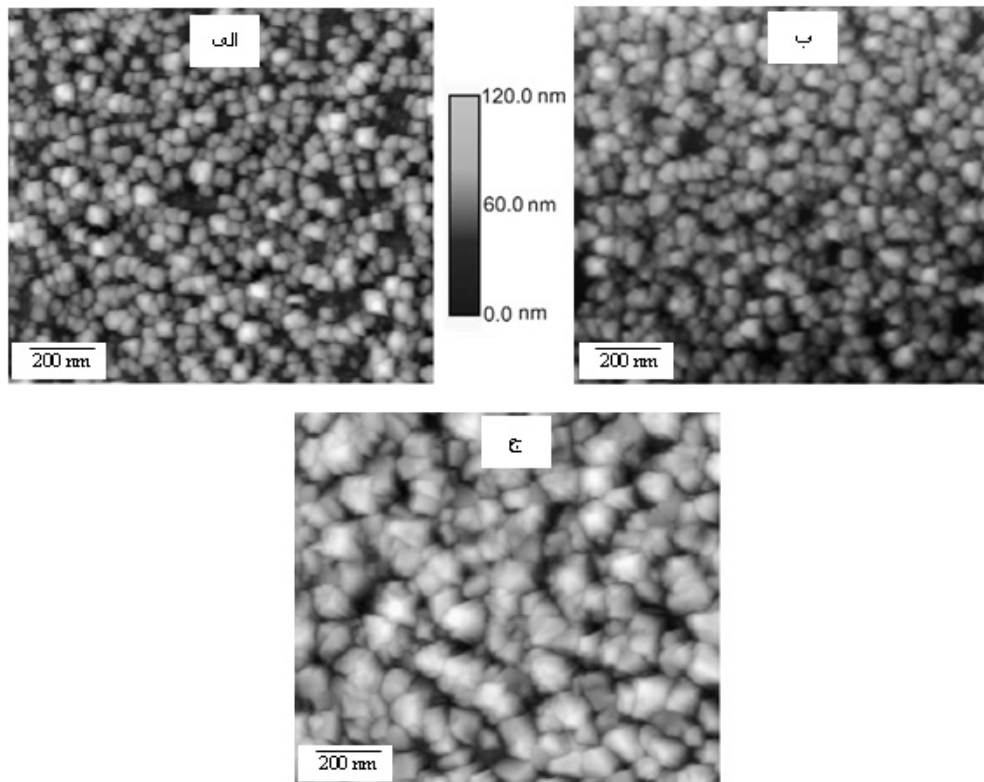
| f کشش | D (nm) متوسط اندازه دانه ها | a(Å) ثابت شبکه | 2θ (311) (deg.) | 2θ (220) (deg.) | 2θ (200) (deg.) | 2θ (111) (deg.) | دمای الکترولیت |
|----------|-----------------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| ۰/۳۴۶ | ۴۷/۲۵ | ۳/۵۴۷ | ۹۳/۱۰۳ | ۷۵/۱۷۴ | ۵۱/۱۶۱ | ۴۴/۰۷۵ | ۴۵° c |
| ۰/۳۴۷ | ۷۴/۶۳ | ۳/۵۴۲ | ۹۳/۴۶۸ | ۷۵/۸۳۷ | ۵۱/۶۸۲ | ۴۴/۳۸۹ | ۵۵° c |
| ۰/۳۴۹ | ۱۰۳/۱۱ | ۳/۵۳۳ | ۹۵/۶۲۰ | ۷۷/۹۳۶ | ۵۴/۲۳۴ | ۴۶/۱۷۵ | ۶۵° c |

نتایج جدول نشان می دهد که با افزایش دما قله ها به سمت زوایای بزرگتر جابجا شده اند که نشانگر این است که درصد مس در آلیاژ کم شده است. از طرفی دور شدن ثوابت شبکه در جدول (۵-۵) از مقدار 3.62 \AA که ثابت شبکه مس می باشد نیز حاکی از این نکته است که با افزایش دما درصد مس در آلیاژ کاهش یافته است. اندازه دانه ها با افزایش دمای محلول افزایش یافته است که حاکی از بهبود ساختار بلوری است، چنانچه از طرح پراش پرتو X نیز قابل مشاهده است. نتیجه دیگر اینکه افزایش دما منجر به افزایش کشش (f) در لایه ها شده که بیشترین مقدار کشش به دست آمده مربوط به نمونه رشدیافته در دمای 65° c است. نتایج آنالیز جذب اتمی نمونه ها برای تعیین درصد عناصر موجود در آلیاژ در جدول (۶-۵) آمده است. این نتایج بیان می کند که با افزایش دما غلظت Cu در آلیاژ کاهش و غلظت Ni در آن افزایش یافته است.

جدول (۵-۶): میزان عناصر موجود در نانولایه های آلیاژی Ni-Co-Cu در دماهای الکترولیت مختلف

| wt% Ni | wt% Co | wt% Cu | دمای الکترولیت |
|--------|--------|--------|----------------|
| ۱۷ | ۳۵ | ۴۸ | ۴۵ °C |
| ۲۱ | ۳۴ | ۴۵ | ۵۵ °C |
| ۲۵ | ۳۳ | ۴۲ | ۶۵ °C |

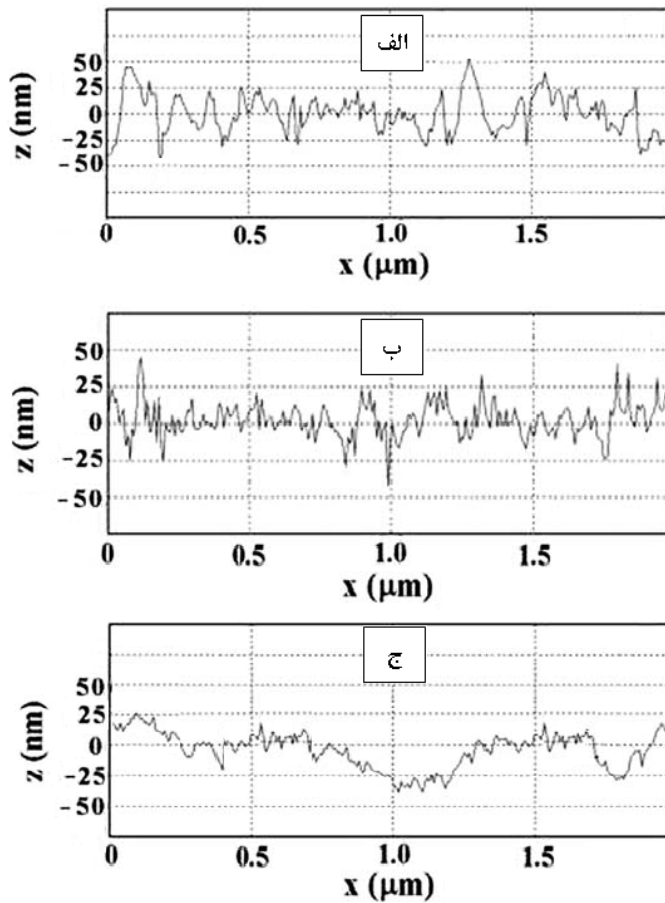
جهت بررسی مورفولوژی سطح نمونه های رشد داده شده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) استفاده گردید. شکل‌های (۵-۹) تصاویر AFM از لایه Ni-Co-Cu رشد داده شده بر زیرلایه Si و منحنی های شکل (۵-۱۰) میزان ناهمواری های لایه را در دماهای مختلف نشان می دهند.



شکل (۵-۹): تصاویر AFM نانولایه های Ni-Co-Cu رشد یافته بر زیرلایه Si در الکترولیت با دمای:

(الف) ۴۵ °C: (ب) ۵۵ °C: (ج) ۶۵ °C

شکل های (۵-۹) نشان می دهند که نمونه ها همگن و توزیع دانه ها تقریباً یکنواخت می باشد.



شکل (۵-۱۰): ناهمواریهای نانولایه های Ni-Co-Cu رشد یافته بر زیرلایه Si در الکترولیت با دمای:

(الف) 45°C (ب) 55°C (ج) 65°C

این تصاویر حاکی از آنند که با افزایش دمای الکترولیت اندازه دانه ها افزایش یافته و از ناصافی سطح نمونه ها کاسته می شود که این رفتار ممکن است ناشی از جنبش عناصر تشکیل دهنده لایه در دماهای بالا و تمایل آنها به رشد دانه هایی با ابعاد بزرگتر باشد [۴۹].

با بهره گیری از آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، متوسط اندازه دانه ها در دماهای 45°C ، 55°C و 65°C به ترتیب ۵۱ nm، ۷۹ nm و ۱۱۰ nm به دست آمده که با نتایج حاصل از

پراش پرتو X که در جدول (۵-۵) آمده در توافق می باشد.

۵-۷- بررسی اثر تغییر دمای الکترولیت بر اندازه گیریهای مغناطیسی

نانولایه Ni-Co-Cu رشد یافته بر زیر لایه Si

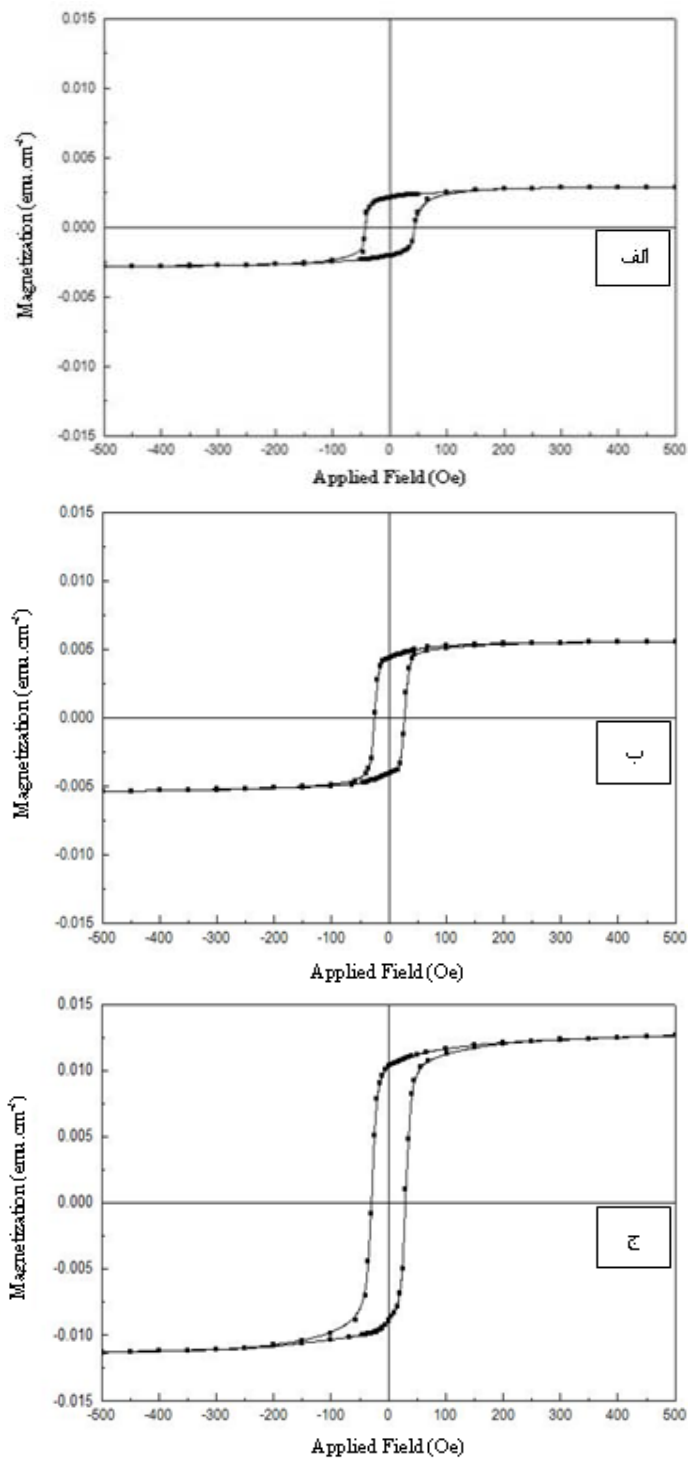
جهت بررسی خواص مغناطیسی لایه ها در دمای اتاق از دستگاه AGFM دانشگاه کاشان استفاده نمودیم. حلقه های پسماند در شرایطی ثبت شده اند که میدان مغناطیسی خارجی در راستای صفحه لایه اعمال گردیده است. شکل (۵-۱۱) حلقه های پسماند لایه های Ni-Co-Cu رشد یافته بر سطح Si در دماهای الکترولیت مختلف را نشان می دهد. مقادیر مغناطش اشباع، میدان وادارندگی و مغناطش باقیمانده به دست آمده از این منحنی ها در جدول (۵-۷) آمده است. مقیاس های عمودی نمودارها یکسان انتخاب شده تا تغییرات در حلقه های پسماند قابل رویت باشد. وجود حلقه های پسماند نشانگر این است که لایه ها دارای خاصیت فرومغناطیسی می باشند

با توجه به شکل ها با افزایش میدان مغناطیسی در هر سه دما لایه های Ni-Co-Cu مغناطش اشباعی را دارا می باشند. افزایش دمای الکترولیت تاثیر بسزایی در افزایش مغناطش نمونه ها داشته به گونه ای که مغناطش از دمای 45°C تا دمای 65°C چهار برابر افزایش یافته است. با توجه به معادله نرنست افزایش دما موجب انتقال منحنی CV به سمت پتانسیل های منفی تر شده لذا غلظت گونه های مغناطیسی Ni و Co در آلیاژ بیشتر شده و به تبع آن از درصد گونه مس کاسته می شود. از طرفی در اثر افزایش دمای الکترولیت همانطور که جدول (۵-۶) نشان می دهد درصد Ni در آلیاژ افزایش یافته در حالی که میزان درصد Co تقریباً ثابت مانده است. بنابراین افزایش در مغناطش اشباع احتمالاً به دلیل حضور Ni بیشتر در ترکیب و همچنین افزایش اندازه دانه ها می باشد [۵۰].

با توجه به جدول (۵-۷) مشاهده می شود که افزایش دما موجب کاهش نیروی وادارندگی (H_c) شده که این رفتار می تواند ناشی از میخ کوبی دیواره حوزه های مغناطیسی و ممانعت آنها از حرکت آزادانه در پاسخ به میدان اعمالی به واسطه حضور یون مس باشد. این میخ کوبی باعث افزایش ناهمسانگردی

نمونه می شود. با توجه به رابطه مستقیم بین ثابت ناهمسانگردی و نیروی وادارندگی $H_c = \frac{2K}{M_s}$

نیروی وادارندگی (H_c) با کاهش مقدار مس در نمونه‌ها کاهش می‌یابد [۵۰].



شکل (۵-۱۱): حلقه های پسماند نانولایه های مغناطیسی Ni-Co-Cu رشد یافته بر زیرلایه Si در کنترلیت با دمای:

الف) ۴۵ °c ب) ۵۵ °c ج) ۶۵ °c

میزان مربعی بودن حلقه های پسماند با پارامتر S تعریف شده است. با توجه به نزدیک بودن مغناطش پسماند (M_r) به مغناطش اشباعی (M_s^{obs}) پارامتر S به ۱ نزدیک شده در نتیجه مطابق آنچه که در بخش (۳-۴) بیان شد می توان لایه آلیاژی Ni-Co-Cu را در دسته مواد مغناطیسی سخت قرار داد.

جدول (۵-۷): داده های حاصل از حلقه های پسماند نانولایه های مغناطیسی Ni-Co-Cu رشد یافته بر زیر لایه Si در

دماهای الکترولیت مختلف

| نیروی وادارندگی (H_c/Oe) | $S=M_r/M_s^{obs}$ | مغناطش باقیمانده M_r (emu.cm ⁻²) | مغناطش اشباعی M_s^{obs} (emu.cm ⁻²) | دمای الکترولیت |
|---------------------------------|-------------------|---|--|----------------|
| ۴۵ | ۰٫۷۲۶۰ | ۰٫۰۰۲۱۲ | ۰٫۰۰۲۹۲ | ۴۵° c |
| ۲۵ | ۰٫۷۷۰۷ | ۰٫۰۰۴۳۷ | ۰٫۰۰۵۶۷ | ۵۵° c |
| ۳۰ | ۰٫۸۰۵۳ | ۰٫۰۱۰۳ | ۰٫۰۱۲۷۹ | ۶۵° c |

مغناطش اشباع ترکیب می تواند توسط رابطه زیر بیان گردد [۵۱].

$$M_s^a = M_s^{Ni} C^{Ni} + M_s^{Co} C^{Co} \quad (۱-۵)$$

در این رابطه M_s^X مغناطش اشباع نمونه خالص Co و Ni است و C^X درصد عناصر ترکیب می باشد. با توجه به جدول (۳-۱) مغناطش اشباع برای کبالت با ساختار fcc ، ۱۴۴۰ emu.cm^{-3} و برای نیکل ۴۸۵ emu.cm^{-3} است. از آنجا که ضخامت لایه ها با استفاده از قانون فارادی ۱۰۰ nm به دست آمده لذا مقادیر M_s^{obs} بر حسب emu.cm^{-3} محاسبه و در جدول (۵-۸) بیان شده است. C^X از جدول (۵-۶) استخراج و مقادیر M_s^a محاسبه شده که نتایج آن نیز در جدول (۵-۶) می باشد. مقایسه M_s^a و M_s^{obs} در دمای ۵۵° c نشان می دهد که مقادیر خیلی به هم نزدیک بوده ولی در دو دمای دیگر اختلاف بین این دو مقدار زیاد است. به عبارت دیگر مغناطش اشباع اندازه گیری شده (M_s^{obs})

در دو دمای دیگر حدود ۰/۵ و ۲ برابر مغناطش اشباع (M_s^a) محاسبه شده توسط رابطه (۵-۱) می باشد.

جدول (۵-۸): مغناطش اشباع اندازه گیری شده و مغناطش اشباع محاسبه شده با رابطه (۵-۱) برای نانولایه های

مغناطیسی Ni-Co-Cu در دماهای الکترولیت متفاوت

| M_s^a (emu.cm ⁻³) | M_s^{obs} (emu.cm ⁻³) | دمای الکترولیت |
|---------------------------------|-------------------------------------|----------------|
| ۵۸۶/۴۵ | ۲۹۲ | ۴۵° c |
| ۵۹۱/۴۵ | ۵۶۷ | ۵۵° c |
| ۵۹۶/۴۵ | ۱۲۷۹ | ۶۵° c |

افزایش در مغناطش اشباع با تغییر درصد عناصر ترکیب آلیاژی Co-Ni-Fe نیز مشاهده شده است که به باز توزیع اوربیتالهای الکترونی نسبت داده شده اند که سعی می کند گشتاور مغناطیسی را در بیشترین مقدار ممکن نگه دارد [۵۱].

بحث و نتیجه گیری:

لایه های نازک Ni و Ni-Co-Cu تحت تأثیر عوامل مختلف مانند نوع زیرلایه، ولتاژ انباشت و دمای الکترولیت الکتروانباشت شدند. نتایج حاصل از مطالعات ساختاری، سینتیکی و مغناطیسی لایه ها به شرح ذیل می باشد:

۱- آنالیز پراش پرتو X در مورد تک لایه Ni نشان داد که لایه رشدیافته بر هر دو زیرلایه Si و Cu از ساختار زیرین خود تبعیت کرده است. با این تفاوت که متوسط اندازه دانه های Ni رشدیافته بر سطح سیلیکون تقریباً دو برابر متوسط دانه ها بر سطح مس می باشد.

۲- آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نشان داد که ناهمواریهای لایه Ni رشدیافته بر این سطح بیشتر از نمونه رشدیافته بر سطح مس می باشد. بزرگ بودن پارامتر f برای زیرلایه Si منجر به این شد که اثراتی از شکستگی در لایه Ni رشدیافته بر این سطح دیده شود.

۳- نتایج آنالیز پراش پرتو X برای آلیاژ Ni-Co-Cu رشد یافته بر سطح مس حاکی از تشکیل یک ساختار fcc بود. در ولتاژ 0.95 V ثابت شبکه لایه آلیاژی رشدیافته بر سطح مس بزرگتر بوده و دارای درصد مس بیشتری بود. در ولتاژ 1.1 V - قله اضافی در طیف XRD بیانگر تشکیل خوشه های کبالت بود که این پدیده برای زیرلایه Si دیده نشد.

۴- منحنی های CHA در شرایط عدم به هم خوردگی محلول نشان دادند که در ولتاژ 0.85 V - تنها گونه مس روی سطح سیلیکون احیا می شود و در ولتاژهای بالاتر Co و Ni به طور همزمان روی سطح انباشت می شوند. قله مشاهده شده در ولتاژ 1 V - و افت شدید جریان پس از آن حاکی از کاهش غلظت گونه مس نزدیک سطح الکتروود بود. در شرایط به هم خوردگی محلول، چگالی جریان شبه ایستایی دیده شد. در این شرایط کاهش غلظت مس نزدیک سطح الکتروود کمتر اتفاق افتاد.

۵- افزایش دما در لایه آلیاژی Ni-Co-Cu منجر به افزایش متوسط اندازه دانه ها، کاهش ثابت شبکه و کاهش درصد مس در آلیاژ شد. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی نشان دادند که افزایش دما موجب

کاهش ناصافی سطح لایه شده و این به دلیل جنبش عناصر تشکیل دهنده آلیاژ در دماهای بالاتر و تمایل به تشکیل دانه هایی با ابعاد بزرگتر است.

۶- حلقه های پسماند به دست آمده از سیستم AGFM نشانگر این بود که لایه های Ni-Co-Cu دارای خاصیت فرو مغناطیسی هستند. افزایش دما و به تبع آن افزایش گونه های مغناطیسی در آلیاژ منجر به کاهش وادارندگی شده و افزایش مغناطش لایه را در پی داشت. نتایج به دست آمده نشان داد که مقادیر M_s^a و M_s^{obs} در دمای $55^\circ C$ خیلی به هم نزدیک بوده ولی در دو دمای $45^\circ C$ و $65^\circ C$ اختلاف این دو مقدار زیاد است. افزایش در مغناطش اشباع در اثر تغییر درصد عناصر ترکیب آلیاژی به باز توزیع اوربیتالهای الکترونی نسبت داده شده اند که سعی می کند گشتاور مغناطیسی را در بیشترین مقدار ممکن نگه دارد.

مراجع

[1] Nabiyouni G., PhD thesis: "Giant Magnetoresistance in Electrodeposited Multilayers." , Place: Department of Physics, Bristol University, UK (1997).

[۲] سوالونی هادی، " مبانی علم سطح در نانوفناوری، جلد اول"، تهران: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران، چاپ (۱۳۸۳).

[3] J.Y. Park, M.G. Allen, *J. Micromech. Microeng.* **8** (1998) 307.

[4] پیرون د. ل.، " الکتروشمیمی خوردگی"، ترجمه محمد علی گل‌عذار، اصفهان: مرکز نشر دانشگاه صنعتی اصفهان، چاپ (۱۳۷۸).

[5] Kazeminezhad I., PhD thesis: "Growth and characterization of Ni_xCu_{1-x} alloy films, $Ni_xCu_{1-x}/Ni_yCu_{1-y}$ multilayers and nanowires." , Place: Department of Physics, Bristol University, UK (2001).

[6] Liu X., PhD thesis: "Functional Modification in Ultrathin Films: from Metastable Magnets to Molecular Materials." , Place: Department of Physics, Zhejiang University, China (2004).

[7] Chopra K. L., "Thin film phenomenon", McGRAW-Hill company, USA (1996).

[8] Johnson H. T., Freund L. B., *J. Appl. Phys.* **81**, 6081(1997).

[9] Kittel C.: "Introduction to Solid State Physics-8th ed. ", John wiley & sons, 2005, USA.

[10] Cziraki A., Jeng J., Michel A., Czigan Z., Nabiyouni G., Schwarzacher W., Kadar Bakonyi I., *Zeitschrift fur metallkunde* **90**, 4 (1994).

[11] گلابی مهدی، "مقدمه ای بر الکتروشیمی تجزیه اصول و کاربردها"، تبریز، چاپ (۱۳۸۴).

[12] V.D. Jovic, N. Tomic, M. Stojanovich, *J. Electroanal. chem.*, **420** (1977) 43.

[13] A. H. Morrish, *The physical principles of magnetism.*, Jhon Wiley and Sons, Inc. P. 231 (1965).

[14] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials.*, John Wiley and Sons, Inc. New Jersey, P. 23 (2009).

[15] B. D. Cullity. Addison-Wesley (1972).

[16] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *IEEE Trans. Magn.* **27**, 3475 (1991).

[17] R. Skomski, *Simple models of magnetism.*, Oxford University Press, P. 3 (2008).

[18] L. Sun, Y. Hao, C-L. Chien, P. C. Searson, *IBM J. RES*, **49** (2005).

[19] C. Kittel, *Introduction to solid state physics.*, John Wiley and sons, Inc. New York, P. 441 (1996).

[20] R. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, Reading, MA (1972).

[21] ج. آر. هوک و اچ. ای. هال، ترجمه هادی اکبرزاده و علی اکبر بابایی و مهدی صفا، "فیزیک حالت جامد"، مرکز نشر دانشگاه صنعتی اصفهان، (۱۳۷۹).

[22] J.Y. Park, M.G. Allen, *J. Micromech. Microeng.* **8** (1998) 307.

- [23] W. Schwarzacher, D. S. Lashmore, *IEEE Trans. Magn.* **32** (1996)3133.
- [24] Elvira G´omez, Salvador Pan´e, Elisa Vall´es, *Electrochimica Acta*, **51** (2005) 146–153.
- [25] H.F. Hsu, C.L. Tsai, C.W. Lee, H.Y. Wu, *Thin Solid Films* **517** (2009) 4786–4791.
- [26] MDuch, J Esteve, EG´omez, R P´erez-Castillejos¹ and E Vall´es, *J. Micromech. Microeng.* **12** (2002) 400–405.
- [27] S. Sam, G. Fortas, A. Guittoum, N. Gabouze, S. Djebbar, *Surface Science* **601** (2007) 4270–4273.
- [28] عبدلی نشلجی، اسماعیل، پایان نامه کارشناسی ارشد: "رشد لایه نازک چند لایه ای فلزی به روش الکتروانباشت و رشد فیلمهای نازک Cu و Ni به روش فیزیکی و مطالعه ساختار آنها به کمک پراش پرتوهای X"، مکان: گروه فیزیک، دانشگاه اراک، ایران (۱۳۸۰).
- [29] Kazuo Tsutsui, Takashi Shiozawa, Koji Nagahiro, Yoshihisa Ohishi, Kuniyuki Kakushima, Parhat Ahmet, Nobuyuki Urushihara, Mineharu Suzuki, Hiroshi Iwai, *Microelectronic Engineering* **85** (2008) 2000–2004.
- [30] A. Halimaoui, *Porous silicon: material processing, properties and applications*, Springer-Verlag (1995).
- [31] A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical methods, Fundamentals and Applications", John Wiley, New York, 1980.
- [32] L. T. Canham, D. Malvern, 1997 – *Properties of porous silicon*, INSPEC (UK).
- [33] Yukio H. Ogata, Katsutoshi Kobayashi, Munekazu Motoyama, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **10** (2006) 163–172.

- [34] Budevski E, Staikov G, Lorenz WJ. Electrochemical phase formation and growth. Weinheim: VCH; 1996. p. 294–7.
- [35] F. A. Harraz, K. Kamada, J. Sasano, S. Izuo, T. Sakka, and Y. H. Ogata, *phys. stat. sol. (a)*, 202, No. 8, 1683–1687 (2005).
- [36] M. ALPER, M.C. BAYKUL, L. PE´TER, J. TO´TH and I. BAKONYI, *Journal of Applied Electrochemistry* **34**: 841–848, 2004.
- [37] M. Cortés, E. Gómez, A. Pérez-Rodríguez, C. Serre, E. Vallés, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 619–620 (2008) 176–182.
- [38] A. Dolati, S.S. Mahshid, *Materials Chemistry and Physics* **108** (2008) 391–396.
- [39] S.M.S.I. Dulal, E.A. Charles, S. Roy, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 2041.
- [40] L. Pe´ter, J. Pa´da´r, E. To´th-Ka´da´r, A´. Czira´ki, P. So´ki, L. Poga´ny, I. Bakonyi, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 3813.
- [41] E. Go´mez, S. Pane´, E. Valle´s, *Electrochim. Acta* **51** (2005) 146.
- [42] M. ALPER*, M.C. BAYKUL, L. PE´TER, J. TO´TH and I. BAKONYI, *Journal of Applied Electrochemistry* **34** (2004) 841–848.
- [43] R.C.V. Piatti, A.J. Arv´ia, J.J. Podest´a, *Electrochim. Acta* **14** (1969) 541.
- [44] G.T. Burstein, G.A. Wright, *Electrochim. Acta* **20** (1975) 95.
- [45] E. G´omez, R. Pollina, E. Vall´es, *J. Electroanal. Chem.* **386** (1995) 45.
- [46] Yang Tang, Dongxu Zhao, Dezhen Shen, Jiying Zhang, Binghui Li, Youming Lu, Xiwu Fan, *Thin Solid Films* **516** (2008) 2094–2098.

[47] Moon Kyu Cho a, Jin Woo Cho b,c,* , Jun Hua Wud, Ji Ung Cho b, Young Jin Choi e, Young Keun Kim, *Current Applied Physics* **10** (2010) 57–59.

[48] Elvira G´omez, Salvador Pan´e, Elisa Vall´es, *Electrochimica Acta* **51** (2005) 146–153.

[49] D. Sumangala Devi Amma, V.K. Vaidyan, P.K Manoj – *Material Chemistry and Physics* **93** (2005) 194.

[50] E. C. Snelling and A. D. Giles, “Ferrites for inductors and transformers”, John Wiley and Sons Inc. P. 23 (1983).

[51] E.V. Khomenkoa,b, E.E. Shalyguinaa, N.G. Chechenin, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **316** (2007) 451–453.

Abstract

Electrodeposition is one of the simple and applicable methods in the field of metallic thin film growth. By using this method, thin films of Ni and Ni-Co-Cu alloy from their citrate-sulphate solution were prepared. In order to investigate the potentiodynamical behavior of electrolyte, the related CV curves were studied. Then from this study, the suitable voltages of deposition were selected. The films were deposited on Cu substrate with preferred (200) orientation and Si (111) substrate and the effects of changing electrolyte temperature on films were investigated.

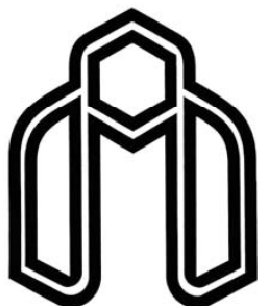
The results of X-ray diffraction spectra revealed all films have fcc structure on both substrates. It observed that for Ni-Co-Cu film on the Cu substrate, by increasing deposition voltage to -1.1 V and decreasing copper concentration to $0.003 \text{ mol.dm}^{-3}$ in electrolyte, films structure changes from homogeneous to cobalt cluster formation on Cu substrate. This phenomenon was not happened for Si substrate. The results of X-ray diffraction spectra of the Ni-Co-Cu films on Si substrate which were prepared in electrolyte temperature of 45°C , 55°C and 65°C showed that increasing electrolyte temperature causes increase in grain size and decrease in copper percentage in alloy. By increasing temperature from 45°C to 65°C copper percentage decreased in alloy.

Surface morphology of the films was studied by atomic force microscope (AFM). Some break trails in the nickel film grown on the Si substrate were observed, while the film grown on Cu substrate was relatively smooth. The surface of Ni-Co-Cu film on Si substrate which was deposited by electrolyte at 65°C , was more smoother and had bigger grain size.

CHA curves of Ni-Co-Cu showed, without stirring in -0.85 V, only copper deposited. CHA curves with stirring exhibited semi-state current density after increasing current in peaks.

The results of magnetic studies with alternating gradient force magnetometer (AGFM) revealed maximum magnetization occur for Ni-Co-Cu films on Si substrate, with 65°C electrolyte.

Keywords: Electrodeposition, X-ray diffraction (XRD), cyclic voltammogram (CV), Ni-Co-Cu alloy, AGFM, Ni thin film, chronoamperometry (CHA).



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

Master of Science Thesis

Growth and characterization of Ni and Ni-Co-Cu films

Majid Bagherzadeh

Supervisors:

Dr. Mohammad E. Ghazi

Dr. Morteza Izadifard

Advisor:

Dr. Ismaeil Abdoli

July 2010