



رشته فیزیک گرایش حالت جامد

پایان نامه کارشناسی ارشد

رشد و خصلتسنجی نانوسیمهای CoSn به روش الکتروانباشت

نگارنده: علی صفرپور منصوری

اساتید راهنما: دکتر محمد ابراهیم قاضی دکتر مرتضی ایزدیفرد

تیرماه ۱۳۹۵

| شماره: | | (Ph |
|---------|-------------|---|
| تاريخ: | باسمه تعالى | ار نرا ت ېنې تا برو ^د |
| ويرايش: | | مديريت تحصيلات تكميلى |

دانشکده: فیزیک گروه: حالت جامد

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای علی صفرپور منصوری به شماره دانشجویی: ۹۲۳۷۵۹۴ تحت عنوان: رشد و خصلتسنجی نانوسیمهای CoSn به روش الکتروانباشت

در تــاریخ توسیط کمیتـه تخصصـی زیـر جهـت اخـذ مـدرک کارشناسـی ارشـد مورد ارزیابی و با درجه مورد پذیرش قرار گرفت.

| امضاء | اساتید مشاور | امضاء | اساتید راهنما |
|-------|----------------------|-------|---|
| | نام و نام خانوادگی : | | نام و نام خانوادگی: دکتر محمد ابراهیم قاضی |
| | نام و نام خانوادگی : | | نام و نام خانوادگی: دکتر مرتضی ایزدیفرد |

| امضاء | نماينده تحصيلات | امضاء | اساتید داور |
|-------|----------------------|-------|---|
| | تكميلى | | |
| | نام و نام خانوادگی : | | نام و نام خانوادگی: دکتر حسین عشقی |
| | | | نام و نام خانوادگی: دکتر رشید ولی |
| | | | نام و نام خانوادگی: |
| | | | نام و نام خانوادگی: |

تقدیم به تهدای حرم...

زکودی خادم این تبار مختر مم ؛ حومان حبیب مظاهر مدافع حر مم به تصد حفظ حريم حرم به بإخنيرم ؛ كنار كشكر عثاق حسين بهم قدمم اكركه حرمت اين باركه شكسة شود؛ ويا اكركه ره كربيلاسة شود چونان زنم به پیکر خاصب شام و عراق؛ که بند بند وجودش زیم کسته شود حكم دفاع از حرم زراه نجف دارم ؛ به امر ر بسرم بماره جان به كف دارم م**دف فقط رابي عراق و موريه نيت ؛** مسيرم از حلب است قدس را مدف دارم نه غصه جدایی از پارووطن دارم ؛ به امرحق به راه دل کفن به تن دارم پریدن از قف که بال و پرنمی خوامد؛ عثق است بال پریدن بمان که من دارم ذكر لهم مازينب به دلم واہمہ نيت؛ به سرم جز زيارت حسين فاطمہ نيت خدا مرااز دراین خانه جدا نکند؛ کدایی در این خانه مراخاتمه نیست خطوط قرمز دور حرم زنون من است؛ حوبرکه ام که مرک من بمان سکون من است پاده می روم زمثهدالرضا ماشام ؛ حال کبوتر حرم حال کنون من است

تشکر و قدردانی:

سپاس خدا را که بزرگترین امید و یاور در لحظه لحظه زندگیست. بدون شک جایگاه و منزلت استاد، اجل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بیشائبهی او، با زبان قاصر و دست ناتوان، چیزی بنگاریم. اما از آنجایی که تجلیل از استاد، سپاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تامین میکند، بر خود لازم میدانم که از اساتید بسیار بزرگوارم جناب آقایان **دکتر محمدابراهیم قاضی** و **دکتر مرتضی ایزدیفرد** تقدیر و تشکر نمایم.

از پدر و مادر بسیارعزیز، دلسوز و مهربانم که آرامش روحی و آسایش فکری مرا فراهم نمودند تا در محیطی مطلوب، مراتب تحصیلی را به نحو احسن دنبال کنم سپاس گزاری مینمایم.

همچنین از اساتید گرامی جناب آقای دکتر حسین عشقی و جناب آقای دکتر رشید ولی که پایان نامه مرا مطالعه و داوری نمودند، قدردانی می کنم.

در پایان، از تمامی دوستان حاضر در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود که همکاری لازم را با بنده داشتند، تشکر میکنم.

تعهد نامه

اینجانب علی صفرپور منصوری دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه رشد و خصلت سنجی نانوسیمهای CoSn به روش الکتروانباشت تحت راهنمائی دکتر محمدابراهیم قاضی و دکتر مرتضی ایزدیفرد 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 مندرج در پایان نامه تاکنون 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 به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیر 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.

تاريخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) 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.

چکیدہ:

در سالهای اخیر نانوسیمهای مغناطیسی با توجه به کاربرد آنها در زمینهی ساخت حافظههای مغناطیسی با چگالی بالا و مقاومت مغناطیسی بزرگ (GMR) آنها مورد توجه بسیاری از دانشمندان و پژوهشگران قرار گرفته است. تاکنون نانوسیمهای مغناطیسی مختلفی نظیر نانوسیمهای تکعنصری و آلیاژی مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به آثار مطلوب گزارش شده در خصوص افزودن عناصر غیرمغناطیسی بر خواص مغناطیسی نانوسیمها، در این کار ساخت نانوسیمهای آلیاژی CoSn و بررسی خواص مغناطیسی و ساختاری آنها مورد توجه قرار گرفت.

برای تهیه نمونههای مورد نظر ابتدا یک قالب آلومینا توسط روش آندایز چند مرحلهای آماده شد و سپس ساخت نانوسیمهای آلیاژی کبالت-قلع با استفاده از روش الکتروانباشت با غلظتهای متفاوت الکترولیت در قالب آلومینا صورت گرفت. درصدهای عناصر در نانوسیمهای آلیاژی توسط طیفسنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) و خواص مغناطیسی و بلوری نانوسیمها بهترتیب توسط مغناطیسسنج نمونه ارتعاشی(VSM) و پراش پرتو ایکس(XRD) بررسی شدند. همچنین با بهره گیری از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) ثبت شده از سطح و مقطع قالب آلومینا و همچنین نانوسیمها مورفولوژی آنها بررسی شدند. خواص بلوری و مغناطیسی نمونهها پس از عملیات بازپخت نیز مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج این بررسیها نشان داد که کاهش غلظت کبالت و افزایش غلظت قلع محلول الکترولیت سبب کاهش درصد اتمی کبالت و افزایش درصد اتمی قلع در نانوسیمها می گردد. اندازه گیریهای XRD نشان دادند که با افزایش درصد اتمی قلع در نانوسیمها ساختار بلوری نمونهها از هگزاگونال به آمورف تغییر فاز میدهد. نتایج بررسی خواص مغناطیسی نانوسیمها نشان داد که با افزایش مقدار قلع در الکترولیت، مغناطش اشباع و میدان وادارندگی کاهش مییابد. عملیات بازیخت در دمای ² در حضور گاز آرگون به مدت ۳۰ دقیقه نیز سبب تغییر خواص مغناطیسی نانوسیمها گردید به گونهای که میدان وادارندگی و نسبت مربعی به طور محسوسی افزایش مییابد.

كلمات كليدى: نانوسيمهاى CoSn ، اكسيد آلومينيوم آندى، حافظه مغناطيسي، مقاومت

مغناطیسی بزرگ، قالب ألومینا.

لیست مقالات مستخرج از پایاننامه

۱- صفرپور منصوری، علی؛ قاضی، محمدابراهیم؛ ایزدیفرد، مرتضی؛ (۱۳۹۴)، «رشد نانوسیمهای
 آلیاژی کبالت-قلع به روش الکتروانباشت و مطالعه خواص ساختاری و مغناطیسی آنها»، بیست و سومین همایش بلورشناسی و کانیشناسی ایران، دانشگاه دامغان.

| | متوان |
|--------|---|
| طیسی ۱ | صل اول: مباحث نظری و مروری بر کارهای انجام شده بر روی نانوسیمهای مغنا |
| ۲ | قدمه |
| ۳ | ۱-۱- نانوساختارها |
| ۴ | ۱-۲- خواص مغناطیسی مواد |
| ۴ | ۱-۲-۱ تعريف و منشأ مغناطيس |
| ۴ | ۱-۲-۲- تقسیم.بندی مواد مغناطیسی |
| ۹ | ۱–۳– توصيف رفتار مغناطيسي موادمواد |
| ۹ | ۱–۳–۱– منحنی پسماند مغناطیسی |
| ۱۱ | ۱-۳-۲ مواد مغناطیسی نرم |
| ۱۱ | ۱-۳-۳- مواد مغناطیسی سخت |
| ۱۲ | ۱-۴- ناهمسانگردی مغناطیسی |
| ۱۲ | ۱-۴-۱ ناهمسانگردی بلوری |
| 14 | ۱–۴–۲ ناهمسانگردی شکلی |
| 14 | ۱–۴–۳ ناهمسانگردی تنشی |
| ۱۵ | ۵–۱- نانوسیمها |
| ۱۷ | ۱–۵–۱ نانوسیمهای مغناطیسی |
| ۱۸ | ۱-۵-۲- کاربرد نانوسیمهای مغناطیسی |
| ۱۸ | ۱-۵-۲-۱- مقاومت مغناطیسی بزرگ(GMR) در نانوسیمهای مغناطیسی |
| ۱۸ | ۱–۵–۲–۲ نانوسیمهای مغناطیسی بهعنوان حافظههای مغناطیسی جدید |

فهرست مطالب

| ــى نانوسـيمھاى | ۱-۶- گزارشی از تحقیقات انجام شده در زمینه ساخت و بررسی خواص مغناطیس |
|------------------|--|
| ۲۰ | آلیاژی متشکل از مواد مغناطیسی و غیرمغناطیسی |
| ی از نانوسـیمهای | ۱-۶-۱ اثـر pH و فركـانس الكتروانباشـت بـر خـواص مغناطيسـي آرايـهاي |
| ۲۰ | آلياژى $Co_{1-x}Sn_x$ |
| سیمهای آلیاژی | ۱-۶-۲- بررسی اثر زمـان خاموشـی و بازپخـت بـر خـواص مغناطیسـی نانوس |
| ۲۳ | $Co_x Sn_{1-x}$ |
| ت ۲۶ | ۱–۶–۳– بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی نانوسیمهای فرومغناطیس کبال |
| ی از نانوسـیمهای | ۱–۶–۴– تغییر دمای الکترولیت بر روی ساختار و خواص مغناطیسی آرایـهای |
| ۲۷ | كبالت |
| پخــت بــر روی | ۱–۶–۵– بررسیی خــواص نانوســیمهای آلیــاژی آهــن کبالــت و اثــر باز |
| ۲۸ | نانوسيمها |
| ۳۰ | ۱-۶-۶- اثر اضافه کردن روی بر خواص مغناطیسی نانوسیمهای کبالت |
| ۳۳ | فصل دوم: روشهای ساخت نانوسیمها |
| ۳۴ | مقدمه |
| ۳۵ | ۲-۱- قالبهای نانومتخلخل |
| ۳۶ | ۲-۲- آندایز |
| ۳۷ | ۲–۲–۱ آندایز آلومینیوم |
| ۳۸ | ۲-۲-۲ انواع آندایز |
| ۳۸ | ۲-۲-۲- آندایز نرم |
| ۴۰ | ۲-۲-۲- آندایز سخت |
| ۴۰ | ۲-۲-۲- آندایز دومرحلهای |

| 47 . | ۲-۳- وابستگی پارامترهای قالب آلومینا به شرایط مختلف موجود در حین آندایز |
|------|---|
| 49. | ۲-۴- پركردن حفرهها بهروش الكتروانباشت |
| 47 . | ۲–۴–۱ انواع روشهای الکتروانباشت |
| 47. | ۲–۴–۱–۱– الكتروانباشت مستقيم |
| ۴۸. | ۲–۴–۱–۲– الکتروانباشت متناوب |
| 49 | ۲–۴–۱–۳– الکتروانباشت بهروش پالس |
| ۵١ | فصل سوم: مروری بر برخی روشهای مشخصهیابی نانوسیمها |
| ۵۲ | مقدمه |
| ۵۲. | ۳-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی(FE-SEM) |
| ۵۴. | ۲-۳- طيفسنجي فلورسانس پرتو ايکس(XRF) |
| ۵۴ | ۳-۳- ولتامتری چرخهای(CV) |
| ۵۵ | ۳-۴- مغناطیسسنج نمونه ارتعاشی(VSM) |
| ۵۷ | ۳–۵– پراش پرتو ایکس(XRD) |
| ۶١ | فصل چهارم: مراحل تجربی، اندازهگیریها و تحلیل نتایج |
| FT . | مقدمه |
| FT . | ۴–۱– ساخت قالب اکسید آلومینیوم متخلخل آندی |
| FT . | ۴–۱–۱– آمادهسازی نمونه جهت فرآیند آندایز |
| ۶۳. | ۴-۱-۴ عملیات ماسک گذاری |
| FF . | ۴–۱–۳– الکتروپولیش شیمیایی |
| ۶۴ . | ۴-۱-۴ آندایز مرحلهی اول |
| ۶۵. | ۴–۱–۵– آندایز مرحلهی دوم |

| 99 | ۴–۱–۶– آندایز مرحلهی سوم |
|----|---|
| ۶۷ | ۴-۱-۲ نازکسازی لایه سدی |
| ۶۷ | ۴-۲- مورفولوژی قالبها |
| ۶٩ | ۴-۳- ولتامتری چرخهای(منحنی CV) |
| ٢٢ | ۴-۴- ساخت نانوسیمهای آلیاژی CoSn به روش الکتروانباشت مستقیم |
| ۲۷ | ۴–۴–۱– ساخت الكتروليت |
| ۷٣ | ۴–۴–۲ الكتروانباشت مستقيم |
| ۷۵ | ۴–۴–۳– آمادهسازی نمونهها جهت گرفتن SEM از سطح نانوسیمها |
| ۷۵ | ۴-۵- چگونگی انجام فرآیند بازپخت |
| ۷۷ | ۴-۶- ساخت نانوسیمها در غلظت ۰/۲ مولار کبالت و ۰/۰۱ مولار قلع |
| ۸١ | ۴-۷- انباشت نانوسیمهای آلیاژی کبالت-قلع با غلظتهای الکترولیت مختلف |
| ۸١ | ۴-۸- نتایج آنالیز عنصری XRF نانوسیمهای CoSn |
| ۸٣ | ۴-۹- مطالعه خواص ساختاری نانوسیمهای CoSn سنتز شده |
| _ت | ۴–۱۹۹۰ مطالعه خواص ساختاری نانوسیمهای CoSn رشـد داده شـده بـا محلـول الکترول |
| ۸۳ | سولفات کبالت M ۲/۲ و سولفات قلع ۰/۰۱ (نمونه شماره Co _{sr} Sn _{rv} ۱) |
| _ت | ۴-۹-۴- مطالعه خواص ساختاری نانوسیمهای CoSn رشـد داده شـده بـا محلـول الکترول |
| ٨۵ | سولفات کبالت M ۰/۱۵ M و سولفات قلع ۰/۰۲ (نمونه شماره Co _{av} Sn _{۴۳} ۲) |
| _ت | ۴–۹–۳– مطالعه خواص ساختاری نانوسیمهای CoSn رشـد داده شـده بـا محلـول الکترول |
| ٨۶ | سولفات کبالت M ۰/۱ و سولفات قلع ۰/۰۳ (نمونه شماره ۳ Co _{۴۴} Sn _{۵۶}) |
| ٨٩ | ۴-۱۰- بررسی عملیات بازپخت بر خواص نانوسیمهای آلیاژی کبالت قلع |
| ٨٩ | ۴–۱۰–۱۰ مطالعهی خواص ساختاری نانوسیمهای ساخته شده بعد از عملیات بازپخت |

| ۲۰۱۴- مطالعه خواص مغناطیسی نانوسیمهای CoSn سنتز شده به روش الکتروانباشت ۹۲ |
|---|
| ۴-۱۱-۱- تعیین محور آسان مغناطیسی نانوسیمهای آلیاژی رشد داده شده کبالت قلع ۹۲ |
| ۴–۲۰۱۰-۲ بررسی نتایج حاصل از آنالیز حلقـههای پسـماند نانوسـیمهای CoSn رشـد داده بـا |
| محلول الكتروليت سولفات كبالت M ۰/۲ و سولفات قلع ۰/۰۱ M ۰/۰۱ |
| ۴–۱۱–۳- بررسی نتایج حاصل از آنالیز حلقـههای پسـماند نانوسـیمهای CoSn رشـد داده بـا |
| محلول الكتروليت سولفات كبالت M ۰/۱۵ و سولفات قلع ۰/۰۲ سيسيسيسيسيسي ۹۵ |
| ۴-۱۱-۴- بررسی نتایج حاصل از آنالیز حلقـههای پسـماند نانوسـیمهای CoSn رشـد داده بـا |
| محلول الكتروليت سولفات كبالت M ۰/۱ و سولفات قلع ۰/۰۳ M سيسيسيسيسيسي ۹۶ |
| ۴–۱۲– اثر بازپخت بر خواص مغناطیسی نانوسیمهای آلیاژی کبالت قلع |
| ۴–۱۲–۱۲ اثر بازپخت بر خواص مغناطیسی نمونه شماره ۱ (سولفات کبالت M ۲/۲ و سـولفات |
| قلع ۰/۰۱ M) قلع |
| ۴–۱۲–۲ اثر بازپخت بر خواص مغناطیسی نمونه شماره ۲ (سولفات کبالت M ۱۵/۸ و سولفات |
| قلع ۰/۰۲ M) |
| ۴–۱۲–۳- اثر بازپخت بر خواص مغناطیسی نمونه شماره ۳ (سولفات کبالت M ۱/۱ و سـولفات |
| قلع ۰/۰۳ M) |
| نتيجه گيرى |
| مراجع |

|--|

| عنوان صفحه | |
|--|--|
| شـکل ۱-۱: طرحـوارهای از چـرخش اسـپینهای الکتـرون حـول هسـته و محـور و تولیـد گشـتاور | |
| مغناطیسی؛ الف: اوربیتالی و ب: اسپینی ۴ | |
| شکل ۱-۲: تصویری از پذیرفتاری مواد دیامغناطیس در میدان مغناطیسی و منحنی M بر حسب ۵.H | |
| شکل ۱–۳: پذیرفتاری مواد پارامغناطیس در میدان مغناطیسی و جهت گیری گشتاور اتمها ۶ | |
| شکل ۱-۴: جهت گیری گشتاورهای مغناطیسی در مواد فرومغناطیس ۷ | |
| شکل ۱-۵: جهتگیری گشتاورهای مغناطیسی در مواد فریمغناطیس | |
| شکل ۱-۶: مغناطش مواد پادفرومغناطیس در غیاب میدان مغناطیسی | |
| شکل ۱-۷: تصویری از حلقه پسماند برای یک ماده فرومغناطیس | |
| شکل ۱-۸: مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی اعمالی برای تکبلور آهن، کبالت و نیکـل در چنـد | |
| راستای بلوری | |
| شکل ۱-۹: طرحوارهای از نانوسیم سیلیکون بسیار شبیه به کابلهای هممحور | |
| شكل ۱-۱۰: تصوير SEM نانوسيمهای Co _{0.65} Sn با حذف قالب آلومينا | |
| شکل ۱–۱۱: حلقههای پسماند بدست آمده و تغییـر وادارنـدگی و مغنـاطش بـرای درصـدهای اتمـی | |
| ۲۱ مختلف نانوسیمهای آلیاژی $Co_{1-x}Sn_x$ | |
| شکل ۱–۱۲: نمودار تغییرات میدان وادارندگی نسبت به درصد اتمـی متفـاوت قلـع در نانوسـیمهـای | |
| ۲۲ مختلف $Co_{1-x}Sn_x$ با $Co_{1-x}Sn_x$ | |
| شکل ۱–۱۳: نمودار میدان وادارندگی نسبت به درصد اتمی قلـع در نانوسـیمهـای $Co_{1-x}Sn_x$ بعـد از | |
| عملیات بازپخت؛ pH=۴ (a) ؛ pH=۴ (a) | |

| شکل ۱–۱۴: تصویر قالب آلومینای متخلخل ساخته شده در اسید اگزالیک ۰/۳ مولار با قطر حفره ۳۰ |
|---|
| نانومتر ؛ (الف) تصویر سطح آلومینای حفره دار؛ (ب) تصویر سطح مقطع |
| شکل ۱–۱۵: الگوهای XRD نانوسیمهای آلیـاژی <i>Co_{0.97}Sn</i> _{0.03} بـه همـراه الگـوی XRD نانوسـیمهای |
| كبالت خالص |
| شکل ۱-۱۶: منحنی حلقه پسماند نمونهها در زمان خاموشـی ms ۰ و ms (شـکل ضـميمه) و |
| تغییر وادارندگی و مغناطش نمونههای انباشت شده با افزایش زمان خاموشی |
| شکل ۱–۱۷: منحنی حلقه پسماند نمونهها در زمان خاموشی ms ۰ و ms و ۱۰۰ و تغییر وادارنـدگی و |
| مغناطش نمونههای انباشت شده بعد از عملیات تابکاری با افزایش زمان خاموشی |
| شکل ۱–۱۸: حلقه های پسماند مغناطیسی نانوسیم های کبالت در دمای ۳۱۴ K و ۵ K ۲۷ |
| شکل ۱–۱۹: مقادیر تغییرات وادارندگی و نسبت مربعی بر حسب دمای بازپخت نانوسـیمهای آلیـاژی |
| آهن کبالت |
| شکل ۱-۲۰: الگوهای پراش پرتو X نانوسیمهای ۲۰ <mark>۰_{x ۲}۲۳ بر</mark> ای مقادیر مختلف x ۳۰ |
| شکل ۱–۲۱: نمودار تغییرات میدان وادارندگی و نسبت مربعی بودن نسبت بـه درصـد اتمـی روی در |
| تانوسیمهای Co _{1-x} Zn _x ا |
| شکل ۲-۱: تصویر SEM از قالب اکسید آلومینیوم با حفرههای منظم شش گوشی |
| شکل ۲-۲: طرحوارهای از سلول الکتروشیمیایی |
| شکل ۲-۳: طرحوارهای از فرآیند آندایز آلومینیوم ۳۸ |
| شکل ۲-۴: تصاویر TEM آلومینای حفرهدار؛ الف) اسید سولفوریک، ۷ ۲۵ ؛ ب) اسـید اگزالیـک، ۷ |
| ۴۰؛ ج) اسید فسفریک، ۷ ۱۹۵ |
| شکل ۲-۵: مراحل آندایز دو مرحله ای؛ الف) آلومینیوم الکتروپولیش شده ب) آندایز مرحله اول ج) |
| سونش شیمیایی د) آندایز مرحله دوم۴۱ |
| شکل ۲-۶: ضخامت لایهی سدی در ساختار آلومینای آندی، در الکترولیت های مختلف |

| ۵۰ | شکل ۲-۷: تصویر دو نوع پالس مربعی و سینوسی در روش الکتروانباشت پالسی |
|-----------|---|
| _ماتيک | شكل٣-١: الف؛ دستگاه ميكروسكوپ الكترونى روبشى گسيل ميدانى(FESEM). ب؛ تصوير ش |
| ۵۳ | از اجزای داخلی مسیر عبور باریکه تا سطح نمونه |
| ن ۵۶ | شکل۳-۲: نمایی از یک دستگاه مغناطیسسنج نمونه ارتعاشی(VSM) مستقر در دانشگاه کاشا |
| ۵۸ | شکل۳-۳: طرحوارهای از صفحات بلوری و صفحات بازتاب شده از صفحات متوالی |
| ۵۹ | شکل۳-۴: (الف) تصویری از دستگاه پراش پرتو ایکس(XRD) ؛ (ب) محل قرار گرفتن نمونه |
| ۶۳ | شکل۴-۱: نمونه ماسک گذاری شده ورقه آلومینا برای انجام فرآیند آندایز |
| فيزيك | شکل۴-۲: نمونه قرار داده شده جهت آنـدایز در دسـتگاه انکوبـاتور مسـتقر در آزمایشـگاه نانو |
| ۶۵ | دانشگاه صنعتی شاهرود |
| <i>99</i> | شکل۴-۳: نمودار کاهش ولتاژ نسبت به زمان در مرحله نازک سازی لایه سدی |
| ى؛ آندايز | شکل۴-۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح قالب اکسید آلومینیوم متخلخل آندی |
| ۱ µm (| چند مرحلهای در اسید سولفوریک ۱۰ درصد، ولتاژ V ۲۵، دمای C° ۱۲ در مقیاسهای؛ الـف) |
| ۶۸ | ب) ۳۰۰ nm ج) ۳۰۰ nm ج) |
| ى؛ آندايز | شكل۴-۵: تصوير ميكروسكوپ الكترونى از مقطع عرضى قالب اكسيد آلومينيوم متخلخل آندى |
| ۶۹ | چند مرحلهای در اسید سولفوریک ۱۰ درصد، ولتاژ V ۲۵، دمای C° ۱۲ (مقیاس ۵۰۰ nm) |
| ۷۰ | شکل۴-۶: منحنی CV الکترولیت حاوی محلول سولفات کبالت |
| ۷۰ | شکل۴-۷: منحنی CV الکترولیت حاوی محلول سولفات قلع |
| ۷۱ | شکل۴-۸: منحنی CV الکترولیت حاوی محلول CoSn |
| ایشـگاه | شکل۴–۹: دستگاه الکتروانباشت مدل BHP 2065 استفاده شده در این پژوهش مستقر در آزم |
| ٧۴ | نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود |
| ٧۴ | شکل۴–۱۰: تصویری از نحوهی قرار دادن الکترودها و مرحلهی انباشت نانوسیمها در این کار |

| شکل۴–۱۱: کوره تیوبی خلا بالا مدل 8 30X–7TF مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود ۷۶ |
|--|
| شکل۴-۱۲: نمودار جریان زمان رشد نانوسیمهای آلیاژی CoSn |
| شکل۴–۱۳: تصویر FESEM نانوسیمهای CoSn رشد یافته در قالب آلومینا متخلخل آندی تحت ولتاژ |
| V91 V |
| شکل۴-۴۱: تصویر FESEM از سطح مقطع نانوسیم های انباشت شده در قالب آلومینا |
| شکل۴–۱۵: تصویر FESEM نانوسیمهای CoSn جدا شده از قالب آلومینا آندی با استفاده از سولفات |
| مس اشباع شده و اسید کلریدریک |
| شکل۴-۱۶: الگوی XRD نانوسیمهای رشد داده شده با محلول الکترولیت سـولفات کبالـت M ۲/۲ و |
| سولفات قلع ۸۴ (Co _{۶r} Sn _{rv}) ۰/۰۱ M سولفات قلع |
| شکل۴–۱۷: الگوی XRD نانوسیمهای رشد داده شده با محلول الکترولیت سولفات کبالت M ۰/۱۵ و |
| سولفات قلع ۲۸ /۰۲ (Co _{۵۷} Sn _{۴۳}) ۰/۰۲ M سولفات قلع |
| شکل۴–۱۸: الگوی XRD نانوسیمهای رشد داده شده با محلول الکترولیت سـولفات کبالـت M ۱/۱ و |
| سولفات قلع V/۰۳ M (Co _{ff} Sn _{۵۶}) ۰/۰۳ M سولفات قلع |
| شکل۴–۱۹: الگوی پراش اشعه ایکس هر سه نمونه با غلظت های متفاوت |
| شکل۴-۲۰: الگوی پراش پرتو ایکس نمونهی ۱ قبل از بازپخت نمونه و بعد از بازپخت نمونه در دمای |
| ۵۰۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه |
| شکل۴–۲۱: الگوی پراش پرتو ایکس نمونهی ۳ قبل از بازپخت نمونه و بعد از بازپخت نمونه در دمای |
| ۵۰۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه |
| شکل۴-۲۲: حلقه پسماند نانوسیمهای آلیاژی کبالت قلع (نمونه۱)؛ در دو جهـت مـوازی و عمـود بـر |
| |

| شکل۴–۲۳: حلقه پسماند مغناطیسی نانوسیمهای CoSn رشد داده شده با محلول الکترولیت سولفات |
|---|
| کبالت M /۲ M و سولفات قلع V/۲ M با میدان اعمالی در جهت موازی با محور نانوسیم |
| شکل۴-۲۴: حلقه پسماند مغناطیسی نانوسیمهای CoSn رشد داده شده با محلول الکترولیت سولفات |
| کبالت M ۰/۱۵ و سولفات قلع V/۰۲ M با میدان اعمالی همجهت با محور نانوسیم |
| شکل۴–۲۵: حلقه پسماند مغناطیسی نانوسیمهای CoSn رشد داده شده با محلول الکترولیت سولفات |
| کبالت N ۱۸ و سولفات قلع ۰/۰۳ M با میدان اعمالی همجهت با محور نانوسیم |
| شکل۴-۲۶: حلقههای پسماند مغناطیسی نانوسیمهای CoSn رشد داده شـده بـا محلـول الکترولیـت |
| متفاوت با میدان اعمالی در جهت موازی با محور نانوسیمها |
| شکل۴−۲۷: منحنی حلقه پسماند نمونهی ۱ قبل از بازپخت و بعد از بازپخت نمونه در دمای C° ۵۰۰ |
| به مدت ۳۰ دقیقه با میدان اعمالی در جهت موازی با محور نانوسیمها |
| شکل۴−۲۸: منحنی حلقه پسماند نمونهی ۲ قبل از بازپخت و بعد از بازپخت نمونه در دمـای C° ۵۰۰ |
| ه مدت ۳۰ دقیقه با میدان اعمالی در جهت موازی با محور نانوسیمها |
| شکل۴-۲۹: منحنی حلقه پسماند نمونهی ۳ قبل از بازپخت و بعد از بازپخت نمونه در دمای C° ۵۰۰ |
| به مدت ۳۰ دقیقه با میدان اعمالی در جهت موازی با محور نانوسیمها |
| شکل۴-۳۰: حلقههای پسماند مغناطیسی نانوسیمهای CoSn رشد داده شده بـا محلـول الکترولیـت |
| متفاوت بعد از عمليات بازپخت |

| عنوان صفحه | |
|--|--|
| جدول۴–۱: مقادیر بهدست آمده برای فاصله بین حفرهای، قطر حفره و چگالی حفره | |
| جدول ۴-۲: شرایط الکتروانباشت نانوسیمهای CoSn با نسبتهای مولی مختلف کبالت و قلع ۷۲ | |
| جدول۴–۳: جرم مورد نیاز برای تهیه ۱۰۰ mL محلول الکترولیت با غلظت هـای مختلـف از سـولفات | |
| كبالت و قلع | |
| جدول۴–۴: آنالیز عنصری نانوسیم های تهیه شده در غلظت های ذکر شده در جدول(۴–۳) ۸۲ | |
| جدول۴–۵: ترکیب آلیاژی بهدست آمده از آنالیز عنصری نانوسیمهامیسیسیسی الیاژی به است | |
| جدول۴-۶: نتایج تحلیل دادههای XRD نمونه ساخته شده برای جهت ترجیحی(۲۰۱) ۸۵ | |
| جدول۴-۷: نتایج تحلیل دادههای XRD نمونه ساخته شده (Co _{۵۷} Sn _{۴۲}) | |
| جدول۴–۸: نتایج بدست آمده از پراش پرتو ایکس نانو سیم هـای سـاخته شـده از محلـول بـا غلظـت | |
| متفاوت ٨٨ | |
| جدول۴–۹: نتایج بدست آمده از پراش پرتو X نانو سیم های ساخته شده بعد از عملیات بازپخت ۹۱ | |
| جدول۴–۱۰: اندازه گیریهای مغناطیسی نانوسیمهای ساخته شده با غلظتهای متفاوت ۹۸ | |
| جدول۴–۱۱: اندازه گیریهای مغناطیسی نانوسیمهای سـاخته شـده بـا غلظتهـای متفـاوت بعـد از | |
| عملیات بازپخت در دمای C ^o ۵۰۰۰ به مدت زمان ۳۰ دقیقه | |

فهرست جدولها

فصل اول

مباحث نظری و مروری بر کارهای انجام شده بر روی

نانوسیمهای مغناطیسی

مقدمه

گرایش مهم و کلیدی در علوم و فناوری جدید، بهرهبرداری از پدیدههایی است که در مقیاس ۱ تا ۱۰۰ نانومتر (یک میلیاردم متر) رخ میدهند. این شاخه که علوم و فناوری نانو^۱ نام گرفته، منجر به پیدایش حوزههایی مانند نانو بیوتکنولوژی، نانو الکترونیک، نانو مواد، نانو شیمی و... شده است. فناوری نانو در واقع توانمندی تولید مواد، ابزارها و سیستمهای جدید با خواص برتر از طریق کنترل آنها در مقیاس نانومتراست و هدف نانوفناوری، آگاهی و بهرهوری از خصوصیات مواد نانومقیاس میباشد. این نانوساختارها کوچکترین اشیاء ساخت بشر بوده که دارای خصوصیات و رفتار فیزیکی، شیمیایی و زیستی جدیدی هستند. در طول سالهای گذشته، علم نانومواد و نانوتکنولوژی، جذابترین موضوعات را برای فیزیکدانها، شیمیدانها، بیولوژیستها، پزشکان و مهندسین ارائه نموده است. در این میان، نانومواد نهتنها از لحاظ علمی مورد علاقه هستند، بلکه کاربردهای بالقوه آنها نیز بسیار گستردهتر مورد توجه میباشند. بهعلاوه، نانومواد و نانوساختارها، مبنایی را برای

¹ Nano Technology

۱–۱– نانوساختارها

نانوساختارها را می توان در سه دسته زیر تقسیم بندی نمود [۱]: الف) ساختاری که یک بعد آن در محدوده نانو بوده و دو بعد دیگرش گستردگی بدون محدودیت داشته باشد مانند لایه های ناز ک^۱.

ب) ساختاری که دو بعد آن در محدوده نانو بوده و بعد سوم آن گستردگی بـدون محـدودیت داشـته باشد مانند نانوسیمها^۲.

ج) ساختاری که همه ابعادش در محدوده نانو باشد مانند نانوذرات".

بهطور کلی خواص مواد بستگی به اتمهای تشکیل دهنده و نحوه قرارگیری آنها در ساختار ماده دارد. اما زمانی که اندازه یک ماده از یک حد خاص کوچکتر شود، ابعاد ماده یکی از عوامل تأثیر گذار روی خواص آن علاوه بر ترکیب و ساختار میباشد.

سه عامل تاثیر گذار این رفتار عبارتند از [۲]:

الف) نزدیک شدن ابعاد ماده به مقیاسهایی نزدیک اندازه مولکولی و اتمی.

ب) نسبت سطح به حجم بالا در مواد نانو به این معنی که اتمی با فاصله زیاد از سطح وجود نخواهد داشت و لذا نیروهای بین اتمی و پیوندهای شیمیایی اهمیت مییابند و نقش تعیین کنندهای را خواهند یافت.

ج) افزایش کمی حجم مرز دانهها که با کاهش اندازه دانه حاصل می شود که این امر به نوبه خود بر روی خواص فیزیکی ماده تاثیر گذار خواهد بود.

در ادامه با توجه به موضوع این پژوهش ابتدا به شرح مباحث تئوری مورد نیاز می پردازیم:

¹ Thin film

² Nano wire

³ Nano particle

۲-۱ خواص مغناطیسی مواد ۲-۱- تعریف و منشأ مغناطیس

مغناطیس^۱ پدیدهای است که توسط آن مواد از خود، یک نیروی جاذبه یا دافعه را نشان میدهند یا بر روی مواد دیگر تاثیر میگذارند. اساس این نیروی مغناطیسی، حرکتهای مداری و اسپینی الکترونها و چگونگی برهم کنش الکترونها با یکدیگر میباشد [۳]. در اتم، الکترونها اطراف هسته میچرخند و حلقهی جریان کوچکی را میسازند و به این ترتیب تولید گشتاور مغناطیسی اوربیتالی میکنند(شکل ۱–۱ الف). همچنین اسپینهای الکترون حول محور خودشان میچرخند و تولید گشتاور مغناطیسی اسپینی میکنند(شکل ۱–۱ ب).



. طرحوارهای از چرخش الشپین های الکنارون خون هسته و محور و تولید کستاور معنا الف: اوربیتالی و ب: اسپینی[۳].

برهم کنش الکترونها با یکدیگر به اسپین آنها مربوط میباشد. پس میتوان گفت دستهبندی مواد مغناطیسی با پیکربندیهای متفاوت الکترونی، بر اساس چگونگی پاسخ آنها بـه میـدانهای مغناطیسی است. فاکتور مشخص کننده اصلی برهم کنش بین گشتاورهای مغناطیسی اتمی است.

¹ Magnetism

۲-۲-۲ تقسیم بندی مواد مغناطیسی

رفتار مغناطیسی مواد به پنج گروه اصلی تقسیم بندی می شوند:

۱. دیامغناطیس^۱: خاصیت دیامغناطیس در همه مواد وجود دارد و ویژگی همهی مواد است، اما اغلب توسط مغناطشهای قـویتـر پوشـیده مـیشـود. اتـمهـای دیامغنـاطیس دارای هـیچ گشـتاور مغناطیسی نمیباشند و مطابق شکل(۱–۲)، با قرار گرفتن در میدان مغناطیسی خارجی دارای گشـتاور مغناطیسی القایی در خلاف جهت میدان خارجی میشوند و آن را تضعیف میکنند. با رسم منحنی M مغناطیسی القایی در خلاف جهت میدان خارجی میشوند و آن را تضعیف میکنند. با رسم منحنی M رحسب H خواهیم دید که وقتی میدان مغناطیسی وجود ندارد، مغناطش صفر خواهـد بود(شـکل۱– ۲). پذیرفتاری مغناطیس مغز می کنند. با رسم منحنی M رحسب H خواهیم دید که وقتی میدان مغناطیسی وجود ندارد، مغناطش صفر خواهـد بود(شـکل۱– ۲). پذیرفتاری مغناطیس(*X*) این مواد بسیار کوچک، منفی و مستقل از دما میباشد. مواد آلی، عناصر قلیایی خاکی، مس، کوارتز و SiO نمونههایی از مواد دیامغناطیس می باشند. یکی دیگر از مشخصههای مواد دیامغناطیس، پذیرفتاری^۲ مستقل از دمای آنهاست. پـذیرفتاری در ایـن مـواد آلی، عناصر تلیایی خاکی، مس، کوارتز و SiO نمونههایی از مواد دیامغناطیس می باشند. یکی دیگر مـواد مـواد آلی، عناصر قلیایی خاکی، مس، کوارتز و SiO نمونههایی از مواد دیامغناطیس می باشد. یکی دیگر مـواد مـواد قلیایی خاکی، مس، کوارتز و SiO نمونههایی از مواد دیامغناطیس می باشد. یکی دیگر مـواد از مشخصههای مواد دیامغناطیس، پذیرفتاری^۲ مستقل از دمای آنهاست. پـذیرفتاری در ایـن مـواد مـواد مـواد مـواد دیامغناطیس، پذیرفتاری^۲ مستقل از دمای آنهاست. پـذیرفتاری در ایـن مـواد مـواد مـواد دیامغناطیس می باشد. مـواد مـواد مـواد دیامغناطیس، پذیرفتاری^۲ مستقل از دمای آنهاست. پـزیرفتاری در ایـن مـواد مـواد مـواد مـواد دیامغناطیس مواد دیامغناطیس، مـواد ایـقدار بسیار کوچکی است.[۴].



شکل ۱-۲: تصویری از پذیرفتاری مواد دیامغناطیس در میدان مغناطیسی و منحنی M بر حسب H [۴].

۲. پارامغناطیس^۳: دلیل اصلی خاصیت پارامغناطیس وجود الکترونهای جفت نشده در پوستههای ناکامل میباشد. جامد پارامغناطیس از اتمهایی تشکیل شده است که گشتاور مغناطیسی

¹ Diamagnetism

² Susceptibility

³ Paramagnetism

دائمی دارند اما به صورت مجزا و بدون هیچ برهم کنش متقابلی بر روی یکدیگر عمل می کنند که در نهایت به سبب ارتعاشات حرارتی، جهت گیری تصادفی دارند. اعمال میدان مغناطیسی خارجی، سبب جهت گیری گشتاورهای مغناطیسی در جهت میدان و تقویت آن می شود (شکل ۱–۳). با این حال اختلال حرارتی، سبب هم خط شدگی جزئی آنها در جهت میدان خارجی می شود که حاصل آن مغناطش و پذیرفتاری مغناطیسی کوچک می باشد [۴،۵]. فلزات قلیایی خاکی، فلزات واسطه و لانتانیدها از این دسته هستند.



شکل ۱-۳: پذیرفتاری مواد پارامغناطیس در میدان مغناطیسی و جهت گیری گشتاور اتمها[۴].

۳. فرومغناطیس^۱: فرومغناطیس به موادی گفته می شود که در غیاب میدان مغناطیسی آن خارجی دارای مغناطش خود به خودی بوده و برخلاف مواد پارامغناطیس، گشتاور های مغناطیسی آن با هم برهمکنش می کنند. این برهمکنش از نوع تبادلی بوده که در دمای 0=T سبب همخط شدگی گشتاور های مغناطیسی در غیاب میدان می شود. فرم هامیلتونی مغناطیسی محیط های فرو در میدان خارجی B بصورت زیر می باشد:

$$H = -\sum_{i,j} J_{i,j} S_i S_j - g \mu_B H \cdot \sum_{i}^{N} S_i$$
 (1-1)

که در آن $0
eq J_{ij}
eq 0$ میباشد. جمله اول برهم کنش تبادلی اسپینها با هـم (جمع روی نزدیکترین همسایهها) و جمله دوم برهم کنش اسپینها با میدان (جمع روی تمام اتـمهـا) مـیباشـد. در حالـت

¹ Ferromagnetism

فرومغناطیس، یونهای پارامغناطیس به گونهای به یکدیگر قفل میشوند که گشتاورهای مغناطیسی همه نقاط همجهت میشوند اما در دماهای به قدر کافی بالا این قفل شدگی شکسته میشود به گونهای که فرومغناطیس در دمای کوری Tc به پارامغناطیس گذار می کند. پذیرفتاری مغناطیسی این مواد بزرگ و تابع میدان اعمالی میباشد(شکل ۱–۴). آهن، نیکل، کبالت و گادولینیوم نمونههایی از این دسته مواد هستند[۶].



شکل ۱-۴: جهت گیری گشتاورهای مغناطیسی در مواد فرومغناطیس [۴].

۴. فریمغناطیس : فریمغناطیس فقط در ترکیباتی که ساختار بلوری پیچیدهتری نسبت به عناصر خالص دارند، مشاهده میشود و در عناصر خالص مشاهده نمیشود. این حالت در ترکیبات اکسیدهای مخلوط نیز مشاهده میشود. هر چند در این مواد، برهم کنش تبادلی سبب صف بندی موازی گشتاورهای مغناطیسی در برخی نواحی و صف بندی پادموازی در نواحی دیگر میشود، اما اندازهی گشتاورهای مغناطیسی آنها در یک جهت بزرگتر از دیگری میباشد و در نتیجه مغناطش اندازهی خالص ماده می و میشود. این مواد، برهم کنش تبادلی سبب صف بندی موازی گشتاورهای مغناطیسی در برخی نواحی و صف بندی پادموازی در نواحی دیگر میشود، اما مخلوط نیز مشاهده میشود. این مواد می موازی گشتاورهای مغناطیسی در برخی نواحی و صف بندی پادموازی در نواحی دیگر میشود. اما موازی گشتاورهای مغناطیسی آنها در یک جهت بزرگتر از دیگری میباشد و در نتیجه مغناطش خالص ماده صفر نیست (شکل۱–۵) و مغناطیس اشباع این مواد کمتر از فرومغناطیس میباشد.

¹ Ferrimagnetism

پذیرفتاری مغناطیسی این دسته از مواد بزرگ و مثبت میباشد. فریت ها نمونه هایی بارز از مواد فری مغناطیس هستند [۴].



۵. پادفرومغناطیس ^۱: اگر در برهم کنش تبادلی 0 > J باشد، میدان مولکولی به گونهای عمل می کند که نزدیـکترین گشتاورهای مغناطیسی به صورت پادموازی با یکـدیگر قرار بگیرنـد و حالـت پادفرومغناطیس تشکیل شود. در مواد پادفرومغناطیس، مغناطش حاصل شده در غیاب میدان خارجی حذف می شود و درحالت کمینه انرژی اسپین خالص آنها صفر می باشـد[۵،۶]. اغلـب شـبکه بلـوری پادفرومغناطیس را می توان به صورت دو زیر شبکهی درهم فرورفته ی A و B، کـه جهت گشتاورهای مغناطیسی آن ها در خلاف جهت یکـدیگر بوده و میـدان مولکولی روی هـر زیر شـبکه، متناسب با مغناطیس آن ها در خلاف جهت یکـدیگر بوده و میـدان مولکولی روی هـر زیر شـبکه، متناسب با مغناطیس زیر شبکه های دیگر است، تصور نمود [۷]. پذیرفتاری مغناطیسی این مواد کوچک اما مثبت میباشد و در دماهای بالاتر از دمای نیل ۲۸، به فاز پارامغناطیس گـذار انجـام می دهند. در جـدول می باشد و در دماهای بالاتر از دمای نیل ۲۸، به فاز پارامغناطیس گـذار انجـام می دهند. در جـدول می انوبی، کروم ۲۲ تنها عنصـری است کـه در دمـای اتـاق در فـاز پاد فرومغنـاطیس می باشـد. پاد فرومغناطیس در ترکیباتی شامل عناصر واسطه، نیز یافت می شود. اکسید منگنز، اکسید آهن و اکسید نیکل نمونه هایی از مواد پاد فرومغناطیس هستند. در شکل (۱–۶) مغناطش مـواد پادفرومغنـاطیس در غیاب میدان مغناطیسی مشاهده می شود.

¹ antiferromagnetism



1-۳- توصيف رفتار مغناطيسي مواد

۱–۳–۱ منحنی پسماند مغناطیسی

رفتار یک ماده فرومغناطیس در میدان مغناطیسی خارجی به صورت شکل(۱–۷) است که به آن حلقه پسماند یا حلقه هیسترزیس ^۱ می گویند. وقتی به یک ماده مغناطیسی، میدان مغناطیسی اعمال شود، مغناطش آن سریع افزایش مییابد. با افزایش مقدار میدان اعمالی، سرعت افزایش مغناطش کاهش مییابد، این کاهش تا زمانی که مغناطش ماده به مقدار اشباع^۲ خود (Ms) برسد، ادامه مییابد[۸]. تغییرات مغناطش مواد مغناطیسی در هنگام کاهش میدان، از رفتار قبلی خود تبعیت نمی کند، بلکه به خاطر ناهمسانگردی مغناطیسی در محیط، مقداری انرژی را در خود ذخیره می کنند. بنابراین وقتی میدان اعمالی در محیط صفر شود، مغناطش در ماده صفر نشده و دارای مقدار خاصی است که به آن مغناطش پسماند^۳ (Mr) گفته میشود. با کاهش بیشتر شدت میدان به سمت مقادیر منفی، خاصیت مغناطیسی القا شده به تدریج کاهش مییابد و با رسیدن شدت میدان به یک

¹ Hysteresis loop

² Saturation Magnetization

³ Remanent Magnetization

مقدار منفی خواص مغناطیسی ماده کاملا از بین میرود. این میدان مغناطیس زدا را با (H_c) نشان میدهند و به نیروی ضدپسماند یا وادارندگی مغناطیسی^۱ معروف است. با کاهش بیشتر شدت میدان، القای مغناطیسی منفی می شود و در نهایت به مقادیر اشباع منفی خود، میرسد. افزایش مجدد شدت میدان به سمت مقادیر مثبت، حلقه پسماند را مطابق شکل(۱–۷) کامل می کند. مغناطیسهای دائمی غالبا در ربع دوم حلقه پسماند خود، مورد استفاده قرار می گیرند[۹]. پسماند یا نیروی وادارنده عبارت است از میدان معکوسی که برای کاهش مغناطش به صفر نیاز دارد. همچناین نسبت <mark>M_۲</mark>، نسبت مربعی^۲ نام دارد.



شکل ۱-۷: تصویری از حلقه پسماند برای یک ماده فرومغناطیس.

شکل حلقه پسماند به سازوکار وارونگی مغناطش وابسته است. سازوکار وارونگی مغناطش خود نیز به ناهمسانگردیهای مغناطیسی وابسته است. فرض کنید ماده فرومغناطیسی تا حد اشباع مغناطیده شده و سپس جهت میدان عوض میشود. اینکه وارونگی مغناطش با چه سازوکاری صورت میگیرد، شکل حلقه پسماند را مشخص میکند.

¹ Coercivity

² squareness

مواد مغناطیسی از نظر رفتار آنها در میدان مغناطیسی به دو گروه مواد مغناطیسی نرم و سخت تقسیمبندی میشوند.

۱-۳-۲ مواد مغناطیسی نرم

مواد مغناطیسی نرم با اعمال میدان مغناطیسی کوچک بهراحتی مغناطیده میشوند و با قطع میدان سریعاً خاصیت مغناطیسی خود را از دست میدهند. به عبارتی این مواد دارای نیروی وادارندگی پایینی هستند. این مواد همچنین دارای اشباع مغناطیسی بالا (Ms) و پسماند (Mr) پاییناند. مواد مغناطیسی نرم در جاهایی که به تغییر سریع مغناطش با اعمال میدان مغناطیسی کوچک نیاز است مانند موتورها، هدهای مغناطیسی، حسگرها، القاگرها و فیلترهای صوتی مورد استفاده قرار می گیرند.

۱–۳–۳– مواد مغناطیسی سخت^۲

مواد مغناطیسی سخت موادی هستند که بهراحتیِ مواد مغناطیسی نرم، مغناطیده نمی شوند و به میدان مغناطیسی اعمالی بزرگتری، جهت مغناطیده کردن آن ها نیاز است. این مواد، خاصیت مغناطیسی را تا مدت ها پس از قطع میدان مغناطیسی در خود حفظ می کنند. همچنین دارای اشباع مغناطیسی(M_s)، پسماند(M_r) و نیروی وادارندگی(H_c) بزرگی هستند. ساخت یا پخت این مواد در میدان مغناطیسی، ناهمسانگردی مغناطیسی را در این مواد افزایش می دهد، که حرکت دیواره حوزهها را سخت ر می کند و نیروی وادارندگی را افزایش می دهد. که حرکت دیواره حوزهها مغناطیسی بهتری را تضمین کند. کاربرد این مواد در آهنرباهای دائمی و حافظ مهای مغناطیسی

¹ Soft magnetic materials

² Hard magnetic materials

۱-۴-۱ ناهمسانگردی مغناطیسی

در توصیف خواص نانوساختارهای مغناطیسی از مفهوم انرژی ناهمسانگردی^۱ استفاده می شود. در این قسمت به بررسی انواع انرژی ناهمسانگردی در مواد مغناطیسی می پردازیم. ناهمسانگردی به مفهوم وابسته بودن خواص فیزیکی به راستای اندازه گیری است. در مواد ناهمسانگرد مغناطیسی، بدون صرف انرژی نمیتوان مغناطش را در هر راستایی قرار داد. راستای آسان(سخت) راستایی است که هنگامی که مغناطش سیستم در آن راستا هدایت میشود، سیستم دارای کمترین(بیشترین) انـرژی ناهمسانگردی است. منشا ناهمسانگردی مغناطیسی، دو پدیده است. یکی رقابت بین جفتشـدگی اسـپین-مـدار و مدار-شبکه که ناهمسانگردی های بلوری^۲، سطحی^۳ وتنشی^۴ را بوجود میآورد و دیگری برهمکنشهای مغناطواستاتیک است که عامل بوجود آوردن ناهمسانگردی شکلی^۵ است. در اینجـا بـه طـور مختصـر ناهمسانگردیهای بلوری، شکلی و تنشی توضیح داده میشود.

۱–۴–۱ ناهمسانگردی بلوری

به خاطر وجود ناهمسانگردی بلوری، مغناطش در راستاهای بلوری خاصی می تواند قرار گیرد. این ناهمسانگردی مهم ترین نوع ناهمسانگردی است که به علت برهم کنش اسپین مدار الکترونها ایجاد می شود [۱۰،۱۱]. بنابراین راستاهایی در فضا وجود خواهند داشت که یک ماده مغناطیسی در آن راستا راحت تر مغناطیده می شود. به عبارت دیگر در آن راستا در میدانهای مغناطیسی کوچکتری به اشباع مغناطیسی می رسد. در شکل (۱–۸) مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی اعمالی برای تک بلور آهن، نیکل و کبالت در چند راستای بلوری نشان داده شده است [۱۰]. از شکل می توان دید که راستاهای

¹ Anisotropy

² Crystalline anisotropy

³ Surface anisotropy

⁴ Stress anisotropy

⁵ Shape anisotropy



انرژی ناهمسانگردی بلوری، انرژی لازم برای چرخش اسپین یک حوزه و دور شدن آن از جهت آسان و در واقع انرژی لازم برای غلبه بر جفت شدگی اسپین-مدار است. انرژی ناهمسانگردی بلوری به صورت جمع چند جمله بر حسب کسینوس زوایایی که بردار مغناطش اشباع (₈M) با محورهای بلور میسازد، تعریف میشود. در بلورهای مکعبی، E به صورت رابطه(۱-۲) نوشته میشود که در آن .*K* بلورند. بلورند.

$$\mathbf{E} = \mathbf{K}_{\tau} + \mathbf{K}_{\tau} \left(\alpha_{\tau}^{\mathsf{Y}} \alpha_{\tau}^{\mathsf{Y}} + \alpha_{\tau}^{\mathsf{Y}} \alpha_{\tau}^{\mathsf{Y}} + \alpha_{\tau}^{\mathsf{Y}} \alpha_{\tau}^{\mathsf{Y}} \right) + \mathbf{K}_{\tau} \left(\alpha_{\tau}^{\mathsf{Y}} \alpha_{\tau}^{\mathsf{Y}} \alpha_{\tau}^{\mathsf{Y}} \right)$$
(Y-1)

جمله اول که ثابت ₀ *K* است مستقل از زاویه است و چون در بیشتر مواقع تغییر انرژی E به هنگام چرخش بردار **M** از یک جهت به جهت دیگر مورد توجه است از آن چشمپوشی میشود. در یک ساختار شش گوشه، محور C جهت مغناطش آسان است و هر جهت دیگری در صفحه عرضی محور سخت است. تحت این شرایط، انرژی ناهمسانگردی فقط به زاویه بین بردار **M** و محور C بستگی دارد و در نتیجه E از رابطه زیر بدست میآید:

$$\mathbf{E} = \mathbf{K}_{1} + \mathbf{K}_{1} \sin^{\mathsf{T}} \boldsymbol{\theta} + \mathbf{K}_{\mathsf{T}} \sin^{\mathsf{T}} \boldsymbol{\theta} \tag{(T-1)}$$

بنا به دلیلی که در بالا ذکر شد از جمله اول در رابطه (۱–۲) چشمپوشی می شود. جمله سوم نیز در مقایسه با جمله دوم قابل صرف نظر کردن است. زیرا مقدار ۲<mark>۰</mark> بسیار کوچکتر از K۱ است و در نتیجه تنها جمله دوم اهمیت دارد. K۱ ثابت ناهمسانگردی مغناطوبلوری نام دارد[۱۲].

۱-۴-۲ ناهمسانگردی شکلی

در نمونههای بس بلوری^۱ که دانههای آنها جهت *گ*یری خاصی نداشته باشند، ناهمسانگردی بلوری وجود نخواهد داشت. در اجسام مغناطیسی با ابعاد محدود، شکل آنها تأثیر زیادی بر خواص مغناطیسی خواهد داشت. در این اجسام قطبهای مغناطیسی خنثی نشده در مرزها باعث ایجاد میدان مغناطیسی در داخل و خارج آنها می شود. به این میدان در داخل اجسام مغناطیسی میدان وامغناطش^۲ و در خارج از آنها میدان سر گردان^۳ گفته می شود [۱۰]. این میدان، که باعث کاهش میدان داخلی کل می شود، تابع شکل اجسام مغناطیسی است. در اجسام کروی شکل، ناهمسانگردی شکل وجود ندارد. بنابراین به خاطر شکل آن مغناطش جهت خاصی را نمی تواند بر گزیند. اما در اجسامی که شکل کروی نداشته باشند، ناهمسانگردی شکل وجود دارد و مغناطش در جهتی قرار می گیرد که کمینه انـرژی را داشته باشیم.

۱-۴-۳- ناهمسانگردی تنشی

هنگامی که یک جسم مغناطیسی در معرض میدان مغناطیسی قـرار می گیـرد، ابعـاد آن تغییـر می کند که به آن اثر مغناطوتنگش^۴ گفته می شود [۱۳]. تغییر نسبی در طول اجسام به واسـطه اعمـال تنش⁶ را کرنش^۶ می گویند که برای مواد مغناطیسی با *لا*نشان داده می شود.

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l} , \quad \Delta l = l - l_0 \tag{(f-1)}$$

¹ Polycrystalline

² Demagnetization field

³ Stray field

⁴ Magnetostriction

⁵ Stress

⁶ Strain

بهمقدار *K* در میدان اشباع کننده مغناطش، مغناطوتنگش اشباع _ت*K* گفته می شود. مغناطوتنگش در تمام اجسام خالص رخ می دهد، هرچند مقدار آن حتی در مواد مغناطیسی قوی نیز کوچ ک است. مقدار _ت*K* از مرتبه ^۵-۱۰ است. مغناطوتنگش در جامدات مغناطیسی قابل مقایسه با انبساط گرمایی می باشد .فرایندهای تأثیر گذار بر مغناطش، حرکت دیواره ها و چرخش حوزه های مغناطیسی است. چرخش حوزه های مغناطیسی بیشترین سهم را در اثر مغناطوتنگش را دارد. مغناطوتنگش غالباً ناشی از برهم کنش اثر اسپین-مدار است. این برهم کنش مسئول ناهمسانگردی بلوری مغناطیسی نیز می باشد. اگرچه کرنش مغناطوتنگش در مواد مغناطیسی کوچک است، اما وجود آن به این معنی است که اعمال تنش مکانیکی می تواند ساختار حوزه های مغناطیسی را تغییر دهد و نوع دیگری از ناهمسانگردی مغناطیسی را ایجاد کند. این اثر می تواند روی خواص مغناطیسی حتی در میدان های کوچک تأثیر

$$\frac{E_{me}}{V} = \frac{3}{2} \lambda_{si} \sigma \sin^2(\theta) \tag{(\Delta-1)}$$

در این رابطه λ_{si} کرنش همسانگرد، σ تنش و heta زاویه بین مغناطش و جهت تنش است.

۱–۵– نانوسیمها

یکی از نانوساختارهایی که امروزه مطالعات و تحقیقات بسیاری را به خود اختصاص دادهاند، نانوسیمها هستند. شاید هنوز ساخت تراشههای کامپیوتری که برای ایجاد سرعت محاسباتی بالا به جای جریان الکتریسیته از نور استفاده می کنند، تشخیص انواع سرطان و سایر بیماریهای پیچیده فقط با گرفتن یک قطره خون، بهبود و اصلاح کارتهای هوشمند و نمایشگرهای LCD، تنها یک رویا برای ما باشد، اما محققین در آینده قادر خواهند بود تمام این رویاها را به حقیقت تبدیل کنند و دنیایی جدید از ارتباطات و تکنولوژی را بهواسطه معجزه نانوسیمها به ارمغان آورند. عموماً سیم به ساختاری گفته میشود که در یک جهت(جهت طولی) گسترش داده و در دو جهت دیگر بسیار محدود شده باشد. یک خصوصیت اساسی از این ساختارها که دارای دو خروجی است رسانایی الکتریکی میباشد. با اعمال اختلاف پتانسیل الکتریکی در دو انتهای این ساختارها انتقال بار الکتریکی در امتداد طولیشان اتفاق میافتد. ساخت سیمهایی در ابعاد نانومتری هم از جهت تکنولوژی و هم از جهت علمی بسیار مهم میباشد، زیرا در ابعاد نانومتری خواص غیر معمولی از خود بروز میدهند. نسبت طول به قطر نانوسیمها بسیار (L></

نانوسیم، یک نانوساختار یک بعدی است و چون دراین ابعاد اثرات کوانتمی مهم هستند این سیمها، سیمهای کوانتومی نیز نامیده میشوند. نانوسیمها از فلزات، نیمههادیهای مرسوم همچون سیلیکون و گالیم وانواع پلیمرها ساخته شدهاند. شکل(۱–۹) طرحوارهای از نانوسیم سیلیکون که بسیار شبیه به کابلهای هممحور^۱ (کابلی که یک رسانای داخلی دارد که توسط یک عایق منعطف محصور شدهاست) معمولی است(با این تفاوت که در آن فلز به کار نرفته و ۱۰۰هزار بار نیز نازکتر از کابل هممحور معمولی است(با این تفاوت که در آن فلز به کار نرفته و ۱۰۰هزار بار نیز نازکتر از کابل موچک استفاده می شوند. از نانوسیمها در ساخت قطعات مغناطیسی، سنسورهای شیمیایی و بیولوژیکی، نشانگرهای بیولوژیکی و اتصالات داخلی در نانوالکترونیک مانند اتصال دو قطعه ابررسانای آلومینیومی که توسط نانوسیم نقره صورت می گیرد، استفاده می شود. قطعات الکترونیکی نانومتری در



¹ Coaxial cable
۱–۵–۱ نانوسیمهای مغناطیسی

خواص مغناطیسی نانوسیمهای مغناطیسی بهطور کلی تحت رقابت بین ناهمسسانگردیهای شکلی و بلوری نانوسیمهای منفرد و برهمکنش مغناطواستاتیک بین سیمهای همسایه تعیین میشود.

مکانیزم وارونگی مغناطش نانوسیمهایی با قطر چند صد نانومتر که چند حوزهی مغناطیسی دارند، از طریق حرکت دیوارههای حوزه صورت می گیرد. در حالی که در قطرهای کوچک به صورت زنجیرهای از تک حوزههای مغناطیسی است، چون قطر نانوسیمها حدودا به اندازهی یک تک حوزه مغناطیسی است.

محور آسان ناهمسانگردی تمایل دارد که مغناطش خودبهخودی نانوسیم را در جهت محور سیم قرار نتیجه این ناهمسانگردی تمایل دارد که مغناطش خودبهخودی نانوسیم را در جهت محور سیم قرار دهد. تاثیر داشتن یا تاثیر نداشتن ناهمسانگردی بلوری با توجه به ساختار بلوری نانوسیم تعیین میشود. بهطور مثال اگر نانوسیم کبالت در ساختار مکعبی مرکز سطحی^۱ (fcc) متبلور شود، ناهمسانگردی بلوری قابل صرفنظر کردن است چون ثابت ناهمسانگردی بلوری ۱۰ مرتبه کوچکتر از ناهمسانگردی شکلی آن است. با این حال اگر نانوسیم کبالت در ساختار بلوری تنگ پکیده شش ناهمسانگردی شکلی آن است. با این حال اگر نانوسیم کبالت در ساختار بلوری تنگ پکیده شش ناهمسانگردی شکلی آن است. با این حال اگر نانوسیم کبالت در ساختار بلوری تنگ پکیده شش ناهمسانگردی شکلی آن است. با این حال اگر نانوسیم کبالت در ساختار بلوری تنگ پکیده شش رشمسانگردی شکلی و بلوری با هم قابل مقایسه هستند. بنابراین اگر بهطور مثال فقط صفحات (۱۰۰) رشد کنند، ناهمسانگردی بلوری با هم قابل مقایسه هستند. بنابراین اگر بهطور مثال فقط صفحات (۱۰۰) راستای محور سیم قرار میگیرد، و اگر صفحات (۱۰۰) و (۱۱۰) رشد کنند، محور آسان عمود بر راستای محور سیم قرار میگیرد، و اگر صفحات (۱۰۰) و (۱۱۰) رشد کنند، محور آسان مغناطیسی را تعیین

¹ Face Center Cube

² Hexagonal Closed Packing

۱-۵-۲ کاربرد نانوسیمهای مغناطیسی

1-۵-۱-۱ مقاومت مغناطیسی بزرگ(GMR) در نانوسیمهای مغناطیسی

مقاومت مغناطیسی بزرگ (GMR)^۱، یک اثر کوانتومی است که در ساختارهای فیلم های نازک و هم در نانو سیم های چند لایه ای فرومغناطیس بهوجود میآید. این اثر بهطور آشکارا کاهش قابل توجه مقاومت الکتریکی در حضور میدان مغناطیسی را نشان میدهد.

در غیاب میدان مغناطیسی خارجی، جهت مغناطش لایههای فرومغناطیس هم جوار در یک راستا نیست، چرا که زوج ضعیف پادفرومغناطیس بین لایهها مانع از هم راستا شدن خطوط میدان مغناطیسی می گردد و این پدیده منجر به پراکندگی شدید مقاومت مغناطیسی می گردد. اما در حضور میدان مغناطیسی خارجی، مغناطش لایههای فرومغناطیس هم جوار به صورت موازی و در یک راستا قرار می گیرند. بنابراین اگر مغناطش لایههای فرومغناطیس با هم موازی باشند، الکترونهای با اسپین موازی مغناطش از لایه ها پراکنده نمی شوند در صورتی که پادموازی بودن مغناطش آنها، الکترونها را به راحتی از یک لایه عبور داده ولی در لایه بعدی پراکنده می شوند و مقاومت الکتریکی سیستم به طور ناگهانی کاهش می یابد که این کاهش مقاومت را پدیده GMR می گویند. این اثر در نانوسیمهای چند لایه ای با توجه به آسانی و ارزان بودن روش ساخت نانوسیمها مورد توجه بیشتر محققان قرار گرفته است.

۱–۵–۲–۲– نانوسیمهای مغناطیسی به عنوان حافظههای مغناطیسی جدید

نانوسیمهای مغناطیسی کاربرد زیادی در ثبت مغناطیسی اطلاعات با چگالی بالا و اتصال اجزای کوچک الکترونیکی دارند. حافظههای مغناطیسی از یک محیط مغناطیسی برای ثبت و ذخیرهی اطلاعات بهره میبرند. این حافظهها به علت توانایی زیاد در ثبت اطلاعات و بهای کم به ازای ذخیره هر بیت اطلاعات بسیار مورد توجه قرار گرفتهاند. مواد فرومغناطیس مانند آهن، کبالت و نیکل از

¹ Giant Magnetoresistance

جمله عناصر اصلی هستند که در محیطهای ثبت مغناطیسی اطلاعات به کار میروند. هدف اصلی در توسعهی این حافظهها، افزایش چگالی اطلاعات ثبت شده بر روی آنها میباشد. ثبت اطلاعات بهروش مغناطیسی بر روی محیطهای مغناطیسی به دو صورت ثبت افقی و ثبت عمودی انجام میشود.

در سالهای گذشته ساخت آرایهای از نانوسیمهای آلیاژی فرومغناطیس بهوسیلهی انباشت الکتریکی در قالب آلومینای متخلخل بهعنوان نامزدی مناسب جهت استفاده در حافظههای مغناطیسی بسیار مورد توجه محققین بوده است[۱۶]. در قالب آلومینای متخلخل، قطر و فاصله بـین نانوسيمها با تغيير شرايط ساخت قالب تغيير مي كند. قطر هر سيم به اندازه يك تك حوزه مغناطيسي بوده و هر سیم برای ثبت یک بیت اطلاعات در حافظههای مغناطیسی، بکار گرفته میشود. حضور ماده غيرمغناطيسي اكسيد ألومينيوم بين نانوسـيمها باعـث ميشـود نانوسـيمها از هـم جـدا شـده و برهمکنش کمی با هم داشته باشند و در نتیجه ناحیه گذار بسیار تیز و سیگنال برگشتی عاری از نویز خواهد بود. بهدلیل قرارگیری تعداد حوزههای یک بیت در طول سیم و همچنین به علت ناهمسانگردی مغناطیسی عمودی قوی این نانوسیمها که از ناهمسانگردی شکلی ناشی میشود، پدیده ابر پارامغناطیس با احتمال کمتری رخ میدهد. نانوسیمهای مغناطیسی ناهمسانگردی مغناطیسی عمودی دارند یعنی ثبت اطلاعات باید به صورت عمودی صورت گیرد. مزیت دیگر این آرایه این است که قطر نانوسیمها را می توان به چند نانومتر و فاصله بین آنها را به ۲۰ تا ۳۰ نانومتر کاهش داد و به این ترتیب چگالی ذخیره اطلاعات را افزایش داد[۱۷]. استفاده از آرایهای از نانوسیمهای مغناطیسی به عنوان حافظههای مغناطیسی در حال تحقیق است.

۱-۶- گزارشی از تحقیقات انجـام شـده در زمینـه سـاخت و بررسـی خـواص مغناطیسی نانوسیمهای آلیاژی متشکل از مواد مغناطیسی و غیرمغناطیسی

خواص مغناطیسی آرایهای از نانوسیمهای کبالت با ساختار بلوری hcp تحت تاثیر شرایط ساخت آن میباشد، چون چگالی انرژی ناهمسانگردی شکلی با چگالی انرژی بلوری آن از مرتبه یک است. بنابراین با تغییر شرایط ساخت نانوسیمهای کبالت، همچنین با ساخت نانوسیمهای آلیاژی کبالت میتوان خواص مغناطیسی آن را تغییر داد. برای هر آلیاژ خاص میتوان شرایط ساخت را به گونهای پیدا و تعیین کرد که خواص مغناطیسی آن آلیاژ بهترین حالت خود را در آن شرایط داشته باشد. به همین دلیل است که علاقه به ساخت آرایهای از نانوسیمهای کبالت و آلیاژهای آن وجود داشته که مرور مختصری از کارهای انجام گرفته در ادامه ذکر میگردد.

PH اثر pH و فرکانس الکتروانباشـت بـر خـواص مغناطیسـی آرایـهای از نانوسیمهای آلیاژی Co_{1-x}Sn_x

نجفی^۱ و همکاران [۱۸] در سال ۲۰۱۴ میلادی به بررسی اثر pH و فرکانس الکتروانباشت بر خواص مغناطیسی آرایهای از نانوسیمهای آلیاژی *Co_{1-x}Sn_x کر احت*ند. آنها قالب اکسید آلومینیوم متخلخل آندی(AAO) را با روش آندایز دو مرحلهای در الکترولیتی از اسید سولفوریک ۳ مولار در ولتاژ اعمالی ۲۵ ولت در مدت زمان ۷ ساعت و ۳۰ دقیقه با حفرههای منظم و شش گوشی با قطر ۳۰ نانومتر و فاصله بین تخلخلی ۵۰ نانومتر ساختند. فرآیند انباشت را با استفاده از یک سلول دو الکترودی که در این فرآیند قالب بهعنوان یک الکترود و قطعهای از پلاتین بهعنوان الکترود دیگر بود در محلول الکترولیت با غلظتهای متفاوت با روش الکتروانباشت متناوب با ولتاژ قله تا قله ۳۰ ولت و فرکانس ۲۰۰ هرتز به مدت زمان ۵ دقیقه انجام دادند. شکل(۱-۱۰) تصویر SEM

نانوسیمهای $Co_{0.65}Sn_{0.35}$ رشد یافته را با حذف قالب آلومینا نشان میدهد [۱۸].



شکل ۱۰-۱: تصویر SEM نانوسیمهای Co_{0.65}Sn با حذف قالب آلومینا[۱۸].



شکل ۱–۱۱: حلقههای پسماند بدست آمده و تغییر وادارندگی و مغناطش برای درصدهای اتمی مختلف نانوسیمهای آلیاژی $Co_{1-x}Sn_x$ [۱۸].

این گروه با تحلیل حلقههای پسماند بهدست آمده از نمونههای با غلظتهای مختلف دریافتند که با کاهش درصد اتمی کبالت و افزایش درصد اتمی قلع، مغناطش و وادارندگی نانوسیمها کهش مییابد (شکل۱–۱۱). آنها برای بررسی اثر pH بر خواص مغناطیسی نانوسیمهای آلیاژی $Sn_x Sn_x Sn_x$ سه نمونه با الکترولیتهای با pH متفاوت ۲ و ۴ و ۶ با درصدهای مختلف Sn ساختند. همان طور که در شکل(۱–۱۲) قابل مشاهده است، وادارندگی نانوسیمهای $sn_x Sn_x Sn_x Co_1 Co_1 Co_1 Sn_2$ و را در مدهای مختلف nS ساختند. همان طور که اجها الکترولیتهای با pH متفاوت ۲ و ۴ و ۶ با درصدهای مختلف Sn ساختند. همان طور که معاول است. وادارندگی در محلول های با ۶=PH خیلی ضعیف و به طور یکنواخت است و در محلول هایی که غلظت قلع بیشتر است، انباشت به طور کامل انجام نمی شود چون در ۶=PH مقادیر قابل ملاحظه ای از عناصر کبالت و قلع اکسید شده است[۱۸].



شکل ۱–۱۲: نمودار تغییرات میدان وادارندگی نسبت به درصد اتمی متفاوت قلع در نانوسیمهای آلیاژی $Co_{1-x}Sn_x$ با ۹۲های مختلف[۱۸].

 نجفی و همکاران همچنین تاثیر بازپخت در دماهای مختلف را بر خواص مغناطیسی نانوسیمهای آلیاژی Co_{1-x}Sn_x بررسی کردند، و همان طور که در شکل(۱–۱۳) نشان داده شده است، مشخص گردید که که بازپخت باعث افزایش وادارندگی نمونهها در pH=۲ و pH=۴ می شود [۱۸].



شکل ۱–۱۳: نمودارهای میدان وادارندگی نسبت به درصد اتمی قلع در نانوسیمهای $Co_{1-x}Sn_x$ بعد از بال-۱۳ [۱۸] و ۱۹=۲ (b) بازپخت؛ (a) بازپخت؛ (b) بال=۴ (a).

بهطور مثال، برای نمونه Co_{0.93}Sn_{0.07} در pH=۲ ، مقدار وادارندگی بعد از بازپخت در دمای ۵۷۵ درجه سانتی گراد از مقدار ۱۱۰۰ اورستد دمای اتاق به ۱۸۰۰ اورستد افزایش یافته است. همچنین وادارندگی همین نمونه در PH=۴ بعد از بازپخت در دمای ۵۷۵ درجه سانتی گراد از مقدار ۱۰۰۰ اورستد به ۲۰۳۰ اورستد افزایش یافته که بهطور کلی این نشان دهندهی بهبود خواص مغناطیسی نانوسیمها بعد از عملیات بازپخت است[۱۸].

۱-۶-۲ بررسی اثر زمان خاموشی و بازپخت بر خواص مغناطیسی نانوسیمهای آلیاژی Co_xSn_{1-x}

رمضانی^۱ و همکاران [۱۹] در سال ۲۰۱۴ میلادی به بررسی اثر زمان خاموشی و تابکاری بر خواص مغناطیسی نانوسیمهای آلیاژی $Co_x Sn_{1-x}$ پرداختند. این گروه با مکانیسم آندایز دو مرحلهای درون الکترولیتی از اسید اگزالیک^۲ ۲/۳ مولار و ولتاژ ۴۰ ولت در دمای ۱۷ درجه سانتی گراد و به

¹ Ramezani

² Oxalic acid

مدت زمان ۱۰ ساعت قالب آلومینا را آماده کردند. شکل(۱–۱۴) قالب آلومینای متخلخل ساخته شده توسط این گروه را نشان میدهد. قطر این حفرات ۳۰ نانومتر و فاصلهی بین حفرهای ۱۰۰ نانومتر است.



شکل ۱–۱۴: تصویر قالب آلومینای متخلخل ساخته شده در اسید اگزالیک ۲/۳ مولار با قطر حفره ۳۰ نانومتر ؛ (الف) تصویر سطح آلومینای حفره دار؛ (ب) تصویر سطح مقطع[۱۹].

در مرحلهی بعد ساخت نانوسیمهای آلیاژی با استفاده از الکتروانباشت پالسی در قالب آلومینا با زمانهای خاموشی متفاوت صورت گرفت. نتایج پراش پرتو ایکس(XRD) برای این نانوسیمها نشان داد که ساختار غالب در این نمونهها ساختار شش گوشی میباشد. شکل(۱–۱۵) نتایج XRD مربوطه را نشان میدهد.



شکل ۱–۱۵: الگویهای XRD نانوسیمهای آلیاژی *Co_{0.97}Sn*_{0.03} به همراه الگوی XRD نانوسیمهای کبالت خالص[۱۹].

در بررسی خواص مغناطیسی، رمضانی و همکاران برای زمان خاموشی ms ۲۰ آلیاژ در این در بررسی خواص مغناطیسی، رمضانی و همکاران برای زمان خاموشی را تولید کردند. مقدار وادارندگی برای این نمونه ۱۳۵۰ اورستد گزارش شد. آنها برای زمان خاموشی را تولید کردند. مقدار وادارندگی برای این نمونه ۵۹۵ اورستد بدست آمد. شکل(۱–۱۶) این پدیده را بهخوبی توصیف میکند.



شکل ۱-۱۶: منحنی حلقه پسماند نمونهها در زمان خاموشی ms و ms و ۱۰۰ (شکل ضمیمه) و تغییر وادارندگی و مغناطش نمونههای انباشت شده با افزایش زمان خاموشی[۱۹].

از بررسیهای مذکور، آنها گزارش کردند که افزایش زمان خاموشی سبب کاهش درصد اتمی کبالت می گردد که در پی آن کاهش وادارندگی و مغناطش در واحد سطح و شکل گیری فازهای آلیاژی بلوری اتفاق میافتد. بازپخت نیز در دمای ۵۷۰ درجه سانتی گراد و به مدت زمان ۳۰ دقیقه در حضور گاز آرگون انجام شد. همان طور که در شکل(۱–۱۷) مشاهده می شود؛ بازپخت نیز سبب تغییر خواص مغناطیسی نانوسیمها می گردد و افزایش وادارندگی و به طور کلی بهبود خواص مغناطیسی را به همراه دارد[۱۹].



شکل ۱–۱۷: منحنیهای حلقه پسماند نمونهها در زمان خاموشی ms و ms ۱۰۰ (شکل ضمیمه) و تغییر وادارندگی و مغناطش نمونههای انباشت شده بعد از عملیات بازپخت با افزایش زمان خاموشی[۱۹].

۱-۶-۳ بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی نانوسیمهای فرومغناطیس کبالت

کرل^۱ و همکارانش [۲۰] در سال ۲۰۰۲ میلادی خواص ساختاری و مغناطیسی نانوسیمهای کبالت را بررسی کردند. آنها در تحقیق خود ابتدا به ساخت نانوسیمهای کبالت بر روی غشای نانومتخلخل آلومینا با روش الکتروانباشت مستقیم پرداختند. با بررسی حلقههای پسماند مغناطیسی نانوسیمهای کبالت، که در شکل(۱–۱۸) نشان داده شده است، یک ناهمسانگردی شکلی قوی برای نانوسیمها مشاهده گردید. همچنین یک ناهمسانگردی بلوری وابسته به دما و اندازه در طول محور C فاز شش گوشی کبالت نیز مشاهده شد. همچنین دریافتند که، در دمای اتاق خواص مغناطیسی تحت تاثیر ناهمسانگردی شکلی و در دمای پایین یک رقابت بین ناهمسانگردی بلوری و ناهمسانگردی



شکل ۱-۱۸: حلقه های پسماند مغناطیسی نانوسیم های کبالت در دمای K ۳۱۴ و K [۲۰].

بررسی خواص بلوری با استفاده از آنالیز XRD نشان داد که نانوسیمهای کبالت شامل دو فاز متفاوت هستند. فاز شش گوشی که ناهمسانگردی بلوری قوی را نشان میدهد و فاز مکعبی مرکز وجهی که ناهمسانگردی شکلی قوی را نشان میدهد و این فاز با کاهش قطر سیم افزایش مییابد.

1-۶-۴- تغییر دمای الکترولیت بر روی ساختار و خواص مغناطیسی آرایـهای از نانوسیمهای کبالت

هان و همکاران [۲۱] تغییر دمای الکترولیت را بر روی ساختار و خواص مغناطیسی نانوسیمهای کبالت با قطر ۵۰ نانومتر را مورد تحقیق و بررسی قرار دادند. آنها سه نمونه در دماهای ۲۰ و ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی گراد را با روش الکتروانباشت تولید کردند و سپس مشاهده شد که با

¹ Han

افزایش دمای الکترولیت میدان پسماند مغناطیسی در راستای محور نانوسیمها از ۱۵۷۰ اورستد به ۸۵۲ اورستد کاهش می یابد.

ساختار بلوری هر سه نمونه تولید شده، hcp گزارش شد. سه قلهی (۱۰۰)، (۱۰۰) و (۱۱۰) مربوط به ساختار hcp در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد الکترولیت دیده شد که شدت آنها تقریبا برابر است ولی با افزایش دما قلهی (۲۰۰) ناپدید میشود. بنابراین محور آسان مغناطوبلوری در ساختار hcp عمود بر محور نانوسیم است[۲۱].

۱-۶-۵- بررسی خواص نانوسیمهای آلیاژی آهن کبالت و اثـر بازپخــت بـر روی نانوسیمها

کین^۱ و همکارانش [۲۲] در سال ۲۰۰۲ میلادی به ساخت و بررسی خواص مغناطیسی و اثر بازی بازیخت بر روی این دسته از نانوسیمهای آلیاژی پرداختند. آنها با روش آندایز دومرحلهای برای ساخت قالب آلومینا و الکتروانباشت متناوب برای پر کردن حفرهها توانستند نانوسیمهایی با طول ۱ میکرومتر و قطر ۵۰ نانومیز تولید کنند که نسبت طول به قطر این نانوسیمها حدودا ۲۰ است. محلول الکترولیت آنها شامل سولفات کبالت(CoSO4) ۹۰ و سولفات آهن(FeSO4) ۶۰ و اسید بوریک یا ۲۰

نتایج XRD برای این نانوسیمها نشان داد که ساختار غالب در این نمونهها، مکعبی مرکز پر (bcc) می باشد.

در بررسی خواص مغناطیسی، مقدار وادارندگی و نسبت مربعی پایین تر از حدی که برای مواد با ناهمسانگردی شکلی بالا بود، بدست آمد. آنها مقدار وادارندگی را ۱۵۰۰ اورستد و نسبت مربعی را ۰/۷۶ بهدست آوردند، و در گزارشات خود علت این پدیده را تنش ذاتی زیاد و درجه بلوری کمی دانستند که در مقایسه با نانوسیمهای تولید شده با روش انباشت مستقیم وجود دارد. آنها همچنین

¹ Qin

² Body Centered Cubic Structure

علت کاهش وادارندگی و نسبت مربعی را در این نمونه ها رقات بین ناهمسانگردی تنشی با ناهمسانگردی شکلی دانستند.

آنها بازیخت نمونه ها را در دماهای مختلف ۳۰۰، ۴۰۰، ۴۵۰، ۵۵۰، ۵۵۰، ۵۵۰، ۶۰۰ درجه سانتی گراد و در محیط گاز آرگون به مدت ۲ ساعت انجام دادند. این کار باعث بهبود خواص مغناطیسی شد و همان طور که در شکل (۱–۱۹) نشان داده شده است، مقدار وادارندگی برای نمونه ها با افزایش دما افزایش یافت و در دمای حدود ۲° ۵۰۰ به مقدار بیشینه ۲۸۰۰ رسید، و پس از آن با افزایش بیشتر دما، وادارندگی به طور خطی کاهش یافت و در دمای ۲۰ ۶۰۰ به مقدار وادارند ای رسید. نسبت مربعی نیز در دماهای مختلف به حدود ۵۸/۰ افزایش یافت[۲۲].



کین، بهبود خواص مغناطیسی پس از عملیات بازپخت را عواملی همچون تنش داخلی دانست که در نمونههای انباشت شده پس از عملیات بازپخت کاهش مییابد و درجه بلورینگی افزایش مییابد. در نتیجه کین و همکارانش توانستند دمای بهینه عملیات بازپخت (۵۰ ۵۰۰) را پیدا کرده و به ماکزیمم وادارندگی و نسبت مربعی دست یابند. ۱-۶-۶- اثر اضافه کردن روی بر خواص مغناطیسی نانوسیمهای کبالت

ژو^۱ و همکاران [۲۳] عنصر غیرمغناطیسی روی را به نانوسیمهای کبالت اضافه کردند تا خواص آن را مورد بررسی قرار دهند. قطر نانوسیمها ۴۰ نانومتر و pH الکترولیت ۳ بود. آنها مشاهده کردنـد که مغناطش اشباع نانوسیمها با افزایش درصد اتمی روی کاهش مییابد و همچنین با افزایش درصـد اتمی روی، ساختار بلوری از fcc به آمورف تغییر میکند (شکل۱–۲۰).



شکل ۲-۱۰: الگویهای پراش پرتو X نانوسیمهای $\mathbf{Zn}_{\mathbf{x}} \mathbf{Zn}_{\mathbf{x}}$ برای مقادیر مختلف x [۲۳].

این گروه دریافتند که با کاهش مغناطش اشباع، در اثر جایگزین شدن اتم های غیرمغناطیسی روی به جای اتم های مغناطیسی کبالت، میدان وادارندگی کاهش یافته و در کل خواص مغناطیسی کاهش مییابد(شکل۱–۲۱).

 1 Xu



شکل ۱-۲۱: نمودار تغییرات میدان وادارندگی و نسبت مربعی بودن نسبت به درصد اتمی روی در نانوسیمهای ۲۴] Co_{1-x}Zn_x

فصل دوم

روشهای ساخت نانوسیمها

مقدمه

در سالهای اخیر ساخت قالب اکسید آلومینیوم(AAO) منظم بهدلیل نظمیابی طبیعی حفرههای آن مورد توجه زیادی قرار گرفته است[۲۵]. امروزه ساخت مواد با استفاده از قالب بـهعنوان یکی از روشهای دستیابی به ساختارهای نانومتری یک روش شناخته شده است. یکی از مهمترین مواد نانومتری که با استفاده از قالب میتوانند ساخته شوند، نانوسیمها هستند. روشهای سنتز نانوسیمها شامل هم روشهای بر پایه فاز بخار و هم تکنیکهای بر پایه محلول است. در مقایسه با روشهای فیزیکی مانند نانولیتوگرافی و روشهای الگویی دیگر روشهای شیمیایی در سنتز این نانوسیمها بسیار موثر هستند. روشهای سنتز شیمیایی شامل تبخیر حرارتی'، لایهنشانی فاز بخار'، سل ژل^۳ و روشهای بر پایه قالب^۴ میباشد[۲۶]. انباشت الکتروشیمیایی یک روش ساده و ارزان برای توليد نانوسيمها است. نانوسيمها با نسبت طول به قطر بالا درون حفرات نانوحفره خود نظم يافته (اکسید آلومینیوم منظم) می توانند رشد کنند. نانوحفرهها در قالب به وسیله آندایز لایههای آلومینیوم در یک الکترولیت اسیدی شکل می گیرند و در یک ساختار لانه زنبوری فشرده منظم می شوند. آلومینای آندی متخلخل دارای چگالی حفره بسیار بالایی است که امکان ساخت تعداد بسیاری از نانوسیمها را در یک زمان فراهم می کند. روش ساخت الگوهای AAO، اکسیداسیون آندی یا آندایز دو مرحلهای توسط ماسودا^۵ گزارش شد[۲۷]. او با این روش حفرههایی با قطرهای کمتر از nm تا ۲۰۰nm و تراکم حفره cm² ۱۰^{۱۱} - ۱۰^{۱۱} ایجاد نمود. همچنین ضخامت الگو و طول نانوسیمها، بستگی به زمان اکسیداسیون دارد و منجر به تشکیل لایههای اکسیدی به ضخامت μm -۵۰ مىشود.

¹ Deposition via evaporation

² Physical Vapor Deposition

³ Sol-gel

⁴ Template

⁵ Masuda

۲-۱- قالبهای نانومتخلخل

روشهای مختلفی برای ساخت یک الگوی منظم و تکرارشونده جهت تولید و رشد ساختارهای نانومتری (مانند نانوسیمها و نانولولهها) بر روی یک سطح خاص وجود دارد که از جمله ایـن روشها، استفاده از قالبهای نانومتری بر روی سطح است. از لایهها یا پوششهای متخلخل با حفرههای زیاد میتوان به عنوان قالب استفاده کرد. در چنین ساختاری هر یـک از حفرهها بـه عنـوان محلـی بـرای تشکیل یا رشد یک نانوسیم به کار میرود. به طور کلی، قالب یک سطح نارسانای متخلخل است کـه از نانوساختاری از مواد موردنظر تشکیل میشود. در صورت پر شدن این حفرهها با مـواد مـوردنظر، یکنواختی و چگالی حفرهها در واحد سطح از جمله پارامترهایی است کـه بایـد در ایـن روش سـاخت مورد توجه قرار گیرد.

برای ساخت قالبهای متخلخل میتوان از زیرلایههای مختلفی نظیر آلومینیوم، طلا، تیتانیوم، مس و غیره استفاده نمود، که به دلیل این که آلومینیوم نسبت به دیگر گزینهها ارزان تر است و اکسیداسیون آندی آن راحت تر انجام میشود، یک گزینه مناسب برای ساخت قالبهای حفرهدار است. شکل۲-۱، تصویری از یک قالب متخلخل را نشان میدهد[۲۸].



شکل ۲-۱: تصویر SEM از قالب اکسید آلومینیوم با حفرههای منظم شش گوشی [۲۸].

۲-۲- آندایز

یکی از روشهای تولید قالب، به کمک فرآیند آندایز میباشد. اولین بار از آندایز در سال ۱۹۲۳ میلادی برای جلوگیری از خوردگی هواپیماهای دریایی در مقیاس صنعتی و با استفاده از محلول اسید کرومیک استفاده گردید[۲۹].

آندایز، فرآیندی شیمیایی است که برای افزایش ضخامت لایه اکسیدی که بر روی سطح فلزات تشکیل میشود، به کار میرود. آندایز باعث میشود بافت میکروسکوپی سطح و ساختار بلوری فلز در نزدیکی سطح تغییر کند. این فرآیند در یک سلول الکتروشیمیایی متشکل از سه بخش اصلی کاتد، آند و محلول الکترولیت صورت می گیرد. شکل زیر طرحوارهای از یک سلول الکتروشیمیایی را نشان میدهد.



شكل ۲-۲: طرحوارهای از یک سلول الکتروشیمیایی.

در آندایز، فلز مورد نظر با درصد خلوص بسیار بالا، به عنوان آند^۲ و فلز دیگری، از جمله آلومینیوم، تینانتوم، پلاتین، پلادیم، نیکل، تنگستن و غیره در جایگاه کاتد^۳ مینشیند و ماهیت الکترولیت نیز بسته به نوع لایهی اکسیدی و خصوصیات آن مانند قطر حفره ها، فاصلهی بین حفرهها تغییر میکند. لایهی اکسید فلز آندایز شده، به وسیلهی عبور جریان مستقیم از محلول الکترولیت،

¹ Anodized

² Anode

³ Cathode

رشد می کند. جریان، هیدروژن را در کاتد (الکترود منفی) و اکسیژن را در سطح آند (الکترود مثبت) آزاد نموده و منجر به رشد لایهی اکسیدی می گردد [۳۰].

با توجه به میزان اسیدی بودن الکترولیت مصرفی دو نوع لایـه اکسـید سـدی و لایـه اکسـید متخلخل در اثر آندایز بهوجود میآید. اکسید نوع سدی که لایهای نازک، بدون تخلخل و فشرده اسـت در الکترولیتهای خنثی یا اسیدی ضعیف (۵<pH<۷) که لایه اکسید در الکترولیت نامحلول میماند، تشکیل میشود. در مقابل لایه اکسید متخلخل در الکترولیتهای اسیدی قوی که لایه اکسید به طـور موضعی توسط اسید حل میشود، بوجود میآید. تشکیل لایه اکسید متخلخل در اثر دو فرآیند، یعنـی حل لایه اکسید به کمک میدان الکتریکی و تشکیل لایه اکسید به کمک میدان الکتریکی صورت می-گیرد.

۲-۲-۱- آندایز آلومینیوم

تا قبل از سال ۱۹۵۰ آندایز آلومینیوم به منظور ایجاد لایه محافظ اکسید در مقابل خوردگی آلومینیوم و همچنین رنگ آمیزی آلومینیوم، استفاده می شد. اما بعد از اختراع میکروسکوپ های الکترونی که امکان مشاهده در مقیاس نانومتری را فراهم کرد، محققان متوجه شدند که آندایز الکتروشیمیایی آلومینیوم در یک الکترولیت اسیدی باعث می شود که یک لایه اکسید متخلخل شامل حفره هایی در مقیاس نانومتری بر روی آلومینیوم تشکیل شود. تحقیقات بعدی نشان داد که با انتخاب شرایط مناسب و بهینه برای آندایز (نوع و غلظت اسید مصرفی، ولتاژ آندایز و دمای الکترولیت) می-توان یک لایه اکسید متخلخل با یک ساختار تنگ پکیده شش گوشه شامل یک نانو حفره، در مرکز هر سلول بدست آورد. هر چند قطر و فاصله بین حفره ای در سطح لایه اکسید بر خلاف انتهای آن (قسمت انتهایی حفره ها)، نظم چندانی نداشت. در سال ۱۹۹۵ ماسودا^۱ و فوکودا^۱ با استفاده از روش

¹ Masuda

آندایز دو مرحله ای این مشکل را حل کردند و آرایه منظم تنگ پکیده شش گوشه از حفره ها بدست آوردند [۲۷]. فرآیند آندایز آلومینیوم بهروش الکتروشیمیایی درون الکترولیتی انجام می شود که آند (آلومینیوم) و کاتد داخل آن قرار می گیرند و با استفاده از یک منبع تغذیه یک مدار الکتریکی تشکیل می شود (شکل ۲–۳).



شکل ۲-۳: طرحوارهای از فرآیند آندایز آلومینیوم.

در طی این فرآیند، واکنش اکسایش بر روی آند (آلومینیوم) اتفاق میافتد. آلومینیوم با اکسیژن ترکیب شده و اکسید آلومینیوم (AlrOr) تشکیل میشود. عوامل متعددی بر خواص لایه متخلخل بدست آمده تاثیرگذار هستند که از جملهی آنها میتوان به نوع الکترولیت، طول زمان فرآیند و میزان جریانی که منبع تغذیه تولید میکند، اشاره کرد.

۲-۲-۲ انواع آندایز

۲-۲-۲-۱- آندایز نرم^۲

آندایز نرم، آندایزی است که بسیار آهسته و در زمان طولانی انجام می شود و چگالی جریان در آن بسیار کم (کمتر از mA/cm²) می باشد [۳۱]. در سال ۱۹۹۵ میلادی، ماسودا و فوکادا در طی

¹ Fukuda

² Mild anodization

یـک فرآینـد آنـدایز طـولانی تحـت پتانسـیل ثابـت و در الکترولیتـی از اسـید اگزالیـک بـه آرایـهی خودنظمیافتهای از نانوحفرههای آلومینا دست پیدا کردند، و گزارش کردند که عمـق ایـن حفرههـا بـا افزایش زمان آندایز، افزایش مییابد[۲۷].

در روش آندایز نرم هرچند حفرههای تولید شده از نظم بسیار خوبی برخوردار هستند ولی بهدلیل سرعت کم رشد لایه اکسیدی و همچنین شرایط خاصی که برای تولید الگوی منظمی از نانوحفرهها وجود دارد، این فرآیند برای استفاده در تولیدات صنعتی مطلوب نیست.

الگوی نانوحفرههای اکسید آلومینیوم در آندایز نرم حدودا در سه حالت زیر از نظم نسبتا خوبی برخوردار است (شکل۲-۴) و در خارج از حالتهای زیر نظم فضایی حفرهها کاهش پیدا میکند[۳۱].

الف) الکترولیت اسید سولفوریک^۱در ولتاژ ۷ ۲۵ و با فاصلهی بین حفرهای در حدود ۶۳ نانومتر. ب) الکترولیت اسید اگزالیک^۲در ولتاژ ۷ ۴۰ و با فاصلهی بین حفرهای در حدود ۱۰۰ نانومتر. ج) الکترولیت اسید فسفریک^۳ در ولتاژ ۷ ۱۹۵ و با فاصلهی بین حفرهای در حدود ۵۰۰ نانومتر.



اسید فسفریک، ۷ ۱۹۵ [۳۲].

¹ Sulfuric acid

² Oxalic acid

³ Phosphoric acid

۲-۲-۲-۲ آندایز سخت

برخلاف آندایز نرم، محدوده ی پتانسیل آندایز و مقادیر آن در فرآیند آندایز سخت بسیار گسترده است. لی^۲ و همکارانش شرایط خودنظمیافته ی جدیدی را تحت فرآیند آندایز سخت پیدا کردند[۳۱]. آنها با ایجاد یک لایه ی نازک از اکسید آلومینیوم روی نمونه ی اولیه ی آلومینیوم، به عنوان لایه ی محافظ و با کنترل واکنشهای گرمایی در طول آندایز سخت توانستند از سوختن نمونه جلوگیری کنند و موفق شدند الگویی منظم از نانو حفره های آلومینای آندایز شده با فاصله ی بین حفرهای ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر را با استفاده از اسید اگزالیک در ولتاژ بالای ۲۰۰ ولت تولید کنند[۳۳].

چگالی جریان در آندایز سخت بسیار بالا است و چیزی در حدود ۱۰ تا ۱۰۰ برابر چگالی جریان در روش آندایز نرم است. همچنین رشد لایهی اکسید در آندایز سخت سریعتر از رشد لایهی اکسید در آندایز نرم است[۳۴٬۳۵]. مطالعات اخیر صورت گرفته در آندایز سخت حاکی از آن است که چگالی جریان در یک پتانسیل آندایز مشخص، یکی از پارامترهای مهم برای کنترل نظم نانوحفرههای تولید شده در لایهی اکسید آلومینیوم می باشد.

۲-۲-۲-۳- آندایز دومرحلهای

در روش آندایز دومرحلهای، آندایز در شرایط بهینه و به مدت طولانی انجام می گیرد. در مراحل آغازین آندایز، تشکیل حفرهها در نواقص، خراشها، مرزدانههای بلوری و پستی بلندیها صورت می گیرد. این نقاط به طور تصادفی بر روی آلومینیوم توزیع شدهاند و نتیجه اینکه حفرههای ایجاد شده بر روی سطح اکسید آلومینیوم منظم و یکنواخت نیستند، اما در انتهای حفرهها نظم و یکنواختی وجود دارد، زیرا پس از آندایز طولانی حفرهها نیروی دافعهای به یکدیگر وارد می کنند و این نیروی دافعه عامل خودنظم دهی حفرهها درون قالب است.

¹ Hard Anodized

² Li

پس از آندایز مرحله اول، اکسید حاصله از آندایز اول بهوسیله سونش شیمیایی^۱ حل می شود و زمان مرحله سونش به ضخامت لایه اکسید متخلخل وابسته است. با شروع مرحله دوم آندایز، الگو معقر روی سطح آلومینیوم بهعنوان محل هایی از پیش تعیین شده برای رشد حفرهها عمل می کند و به این ترتیب با این تکنیک، ساختاری چند حوزه از حفرهها بهدست می آید (شکل ۲–۵) [۳۰].



شکل ۲-۵: مراحل آندایز دو مرحله ای؛ الف) آلومینیوم الکتروپولیش شده، ب) آندایز مرحله اول، ج) سونش شیمیایی د) آندایز مرحله دوم [۳۰].

¹ Chemical etch

۲-۳- وابستگی قالب آلومینا به شرایط و پارامترهای مختلف در حـین فرآینـد آندایز

شرایط آندایز یعنی نوع و غلظت الکترولیت، ولتاژ آندایز و دمای الکترولیت متغییرهای مستقلی نیستند و با توجه به یکدیگر انتخاب میشوند و بهطور کلی برای هر الکترولیت با غلظت مشخص، ولتاژی وجود دارد که در آن ولتاژ، حفرهها بهطور خودآرا^۱ (شرایط بهینه آندایز) در یک شبکه تنگ پکیده منظم شش گوشی شکل می گیرند. با کنترل شرایط و انتخاب مناسب پارامترهای فرآیند میتوان لایهای با قطر حفرههای چند نانومتر تا چندصد نانومتر بهدست آورد.

برای توصیف یک لایه متخلخل آلومینا که در شرایط مشخصی ساخته شده است، از پارامترهای مختلفی استفاده می شود که در ادامه درباره آن ها توضیحاتی ارائه شده است.

الف) فاصله بين حفرهاي

فاصله بین حفرهای در ساختار آلومینای آندی متخلخل طبق رابطهی زیر به طور خطی به ولتاژ رشد لایهی اکسیدی وابسته است[۳۶].

$$Dc = \lambda c. \mathbf{U} \tag{1-T}$$

در این رابطه Dc فاصله بین حفرهای بر حسب نانومتر، U ولتاژ آندایز بر حسب ولت و λc ثابت تناسب ور این رابطه Dc فاصله بین حفرهای بر حسب نانومتر بر ولت و برای آندایز سخت، در محدودهی ۲–۱/۵ و مقدار آن برای آندایز نرم تقریبا برابر ۲/۵ نانومتر بر ولت و برای آندایز سخت، در محدودهی ۲–۱/۵ نانومتر بر ولت و برای آندایز سخت، در محدوده یا برای نانومتر بر ولت و برای آندایز سخت، در محدوده یا برای برای برای از برای از برای از برای از برای از برای برای از برای از برای از برای از برای از برای از برای برای از برای از برای برای برای از برای از برای از برای از برای از برای برای برای از برای برای از برای از برای برای از برای برای برای برای از برای از برای از برای از برای از برای از برای برای از برای برای برای از برای از برای برای از برای برای از برای برای از ب

¹ Self-orgnized Anodizing

فاصلهی بین حفرهای در ولتاژ ثابت میتواند هم به دما وابسته باشد و هم مستقل از دما باشد. اگر آندایز در حضور اسید اگزالیک (اسید سولفوریک) بهعنوان الکترولیت انجام شود، فاصلهی بین حفرهای مستقل از دما (وابسته به دما) خواهد بود [۳۷].

ب) قطر حفره

به طور کلی برای ساختار آلومینای آندی متخلخل مشخص شده است که قطر حفره با ولتاژ آندایز رابطه خطی دارد. رابطهی خطی که توسط پالیبرودا^۱ و همکارانش ارائه شد این وابستگی خطی را نشان میدهد[۳۸].

$$Dp = \lambda p U \tag{7-7}$$

که U پتانسیل آندایز (ولت)، Dp قطر حفره (نانومتر) و λp ثابت و برای آندایز نرم و سخت بهترتیب برابر ۹ و ۲ نانومتر بر ولت می باشد. قطر حفره به ولتاژ آندایز وابسته است و غلظت و دمای الکترولیت روی قطر حفره تاثیر دارند.

به طور کلی قطر حفره توسط بر هم نهی از اثرات شرایط آندایز تعیین می شود. به همین دلیل گاهی با وجود شرایط یکسان آندایز، قطرهای متفاوت به دست می آید. همچنین مشاهده شده است که قطر حفره نزدیک سطح لایه اکسید نسبت به ته حفره ها بزرگ تر است و علت این پدیده به این دلیل است که در طول فرآیند آندایز، دیواره حفره ها توسط اسید به طور شیمیایی حل می شود و حل دیواره در نواحی نزدیک به سطح بیشتر است، در نتیجه در این نواحی قطر بزرگتری مشاهده می شود.

¹ Palibroda

ج) چگالی حفرہ

نانوحفرههای آلومینای آندی متخلخل، یک نانوساختار با چگالی و فشردگی بالا بهدلیل تقارن ششوجهی سلولها میباشند، چون داخل هر شش گوشه یک حفره وجود دارد. بنابراین با تقسیم مساحت ۱ سانتیمتر مربع به مساحت یک شش گوشه میتوان تعداد حفرهها در ۱ سانتیمتر مربع را بهدست آورد. رابطهی محاسبهی چگالی حفرهها به صورت زیر است:

$$n = \frac{10^{14}}{\sqrt{3}D_c^2} = \frac{2 \times 10^{14}}{\sqrt{3}\lambda_c^2 U^2} = \frac{18.475 \times 10^{12}}{U^2}$$
(r-r)

مشاهده می شود که با افزایش ولتاژ آندایز، چگالی حفره کاهش می یابد [۳۹].

د) ضخامت لایه سدی

لایه سدی یک لایه دیالکتریک بسیار نازک، چگال و فشرده است که در حین آندایز آلومینیوم در انتهای حفرهها (بین ته حفرهها و آلومینیوم) شکل می گیرد. این لایه دارای مقاومت الکتریکی بالایی است و ضخامت آن در فرآیند الکتروانباشت نانوسیمها اهمیت زیادی دارد. الکترونها در خلال الکتروانباشت باید بتوانند از داخل این لایهی سدی عبور و به ته حفرهها برسند. ضخامت لایه سدی به طور مستقیم به ولتاژ آندایز وابسته است [۴۰].

در بررسی دادههای آزمایشگاهی، محققان به این نتیجه رسیدهاند که تغییرات ضخامت لایهی سدی به ولتاژ آندایز بستگی به این دارد که آندایز در شرایط پتانسیل ثابت یا در شرایط چگالی جریان ثابت انجام شده باشد. با افزایش دمای آندایز در شرایط ولتاژ ثابت، کاهش ضخامت لایهی سدی مشاهده میشود، این در حالی است که در شرایط چگالی جریان ثابت رابطهای درست برعکس آن دیده شده است[۴۱]. شکل (۲-۶) ضخامت لایهی سدی نسبت به ولتاژ اعمالی در الکترولیتهای مختلف را نشان میدهد.



شکل ۲-۶: ضخامت لایهی سدی در ساختار آلومینای آندی، در الکترولیت های مختلف[۳۰].

ه) تخلخل

نسبت سطح اشغال شده توسط حفرهها به کل سطح لایه اکسید متخلخل، به عنوان تخلخل تعریف می شود. برای یک سلول شش گوشه تنها یک حفره در مرکز آن وجود دارد. بنابراین تخلخل می تواند به صورت زیر تعریف شود:

$$\alpha = \frac{S_{pores}}{S} = \frac{S_p}{S_h} = \frac{\pi (\frac{D_p}{2})}{\sqrt{\frac{3}{2}D_c^2}} = \frac{\pi}{\sqrt{6}} (\frac{D_p}{D_c})^2$$
(4-7)

میزان تخلخل به نسبت مجذور قطر حفره و فاصله بین حفرهای و در نتیجه به شرایط آندایز وابسته است[۴۲].

۲-۴- پرکردن حفرهها بهروش الکتروانباشت

الکتروانباشت^۱ یک روش ساده، ارزان و در مقایسه با سایر روشهای لایهنشانی اعم از فیزیکی و شیمیایی به علت عدم نیاز به تجهیزات پیشرفته، سادگی تکنیک و کنترل بر کیفیت میکروساختار و آهنگ رشد یک روش منحصربهفرد است. از این روش برای تهیه لایههای نازک اعم از تک لایه، چند لایه، لایههایی با خاصیت مغناطیسی نرم و بهویژه برای تهیه برخی از نانوساختارها مانند رشد نانوسیمها درون حفرههای موجود در ماده عایق(غشا پلیکربنات) و یا ماده نیمرسانای آلومینیوم آندی استفاده میشود.

سرآغاز الکتروانباشت به کشف پیلولتا^۲ یعنی تولید الکتریسیته به کمک واکنشهای شیمیایی در سال ۱۷۹۹ باز می گردد. اساس این روش برپایه قانون فاراده است که مطابق آن مقدار واکنشهای شیمیایی که به موجب شارش جریان به وجود می آیند با مقدار الکتریسیته عبوری متناسب میباشد. در این روش از طریق یک جریان الکتریکی لایهای اصولا فلزی بر روی سطح نشانده می شود. انباشت یک لایه فلزی روی یک جسم با برقراری بار منفی روی جسمی که لایهنشانی می شود(کاتد) و فرو بردن در محلولی که شامل یک نمک فلز مورد نظر جهت انباشت است، انجام می گیرد.

الکتروانباشت مانند هر روش دیگری دارای مزایا و محدودیتهای خاص خود میباشد. از مزایای آن می توان به موارد زیر اشاره کرد:

الف) الکتروانباشت تحت فشار و دمای متعارفی انجام میشود. ب) تجهیزات مورد نیاز در این روش به طور نسبی ارزان قیمت و در دسترس هستند. ج) قابلیت لایه نشانی سطوح بزرگ و تولیدات صنعتی را دارد.

¹ Electrodeposition

² Voltaic pile

د) دارای سازگاری با زیرلایههای مختلفی میباشد.

اما در کنار این فواید از محدود بودن ترکیبات مواد انباشت شونده، لزوم داشتن زیرلایه رسانا به عنوان الکترود کار، عدم داشتن فصل مشترک بسیار تیز و وجود آلودگیها و مواد ناخالصی در الکترولیت میتوان به عنوان معایب این روش نام برد [۴۳].

۲-۴-۲ انواع روشهای الکتروانباشت

۲-۴-۲- الكتروانباشت مستقيم

در این روش از یک منبع ولتاژ مستقیم برای انباشت استفاده می شود. قالبهای لایه پلیمری و میکای ردگذاری شده با یون به علت باز بودن حفرهها در دو طرف می توانند قالب مناسبی برای استفاده از این جریان برای الکتروانباشت باشند. یک طرف قالب با استفاده از تکنیک لایه نشانی توسط یک فلز رسانا پوشیده می شود و در سلول الکتروشیمیایی به عنوان کاتد استفاده می شود. الکترولیت نیز حاوی یونهای ماده مورد نظر می باشد. یونها در کف حفرهها کاهش یافته رسوب می کنند و رشد از جهت پایین به بالا انجام می گیرد.

یکی از مزایای مهم الکتروانباشت مستقیم، قابلیت این روش برای ساخت نانوسیمهای چند قطعه است. به دلیل نبودن لایه سدی که باعث پیچیدگی در مکانیزم انباشت یونها درون حفرهها می گردد؛ می توان با انتخاب ولتاژ اعمالی مناسب و همچنین غلظت یونها در محلول الکترولیت، به انباشت انتخابی یونهای موجود در محلول پرداخت. با استفاده از این روش می توان نانوسیمهای با قطعات متوالی مغناطیسی- غیر مغناطیسی تولید کردکه این نانوسیمها دارای مقاومت مغناطیسی بزرگ (GMR) هستند [۴۴]. برای ساخت نانو سیمهایی با قطعات متوالی مغناطیسی-غیر مغناطیسی، محلول الکترولیت باید دارای یونهای ماده مغناطیسی (مثل کبالت) و ماده غیر مغناطیسی (مثل مس) مورد نظر باشد. پتانسیل کاهش (احیاء) ماده غیر مغناطیسی باید کمتر از پتانسیل کاهش ماده مغناطیسی باشد و همچنین تعداد یونهای ماده مغناطیسی باید به مراتب بیشتر از تعداد یونهای ماده غیرمغناطیسی باشد. ابتدا ولتاژ به گونهای انتخاب می شود که کمتر از ولتاژ احیاء ماده مغناطیسی باشد و تنها ماده غیر مغناطیسی در کف حفرهها رسوب کند. سپس ولتاژ به میزانی تنظیم می شود که هر دو یون کاهش یابند و رسوب کنند، اما چون تعداد یونهای ماده مغناطیسی به مراتب بیشتر است در این قسمت بیشتر ماده مغناطیسی رسوب می کند. با کنترل زمان الکتروانباشت می توان ضخامت قطعات را تنظیم کرد. با تکرار این فرآیند نانوسیم چند قطعهای تولید می شود. لازم به ذکر است که نانو سیمهای انباشت شده با جریان مستقیم، عمدتاً ساختار تکبلوری دارند[۲۵].

۲-۴-۲ الکتروانباشت متناوب

الکتروانباشت متناوب با استفاده از یک منبع ولتاژ متناوب جهت انباشت یونها در حفرههای قالب صورت می گیرد. در این روش همانند روش الکتروانباشت مستقیم از الکترولیتی شامل یونه ای ماده مورد نظر جهت انباشت و از قالب به عنوان الکترود و از پلاتین یا گرافیت به عنوان الکترود دیگر استفاده می شود. برای انجام انباشت با ولتاژ تناوبی نیازمند نازکسازی لایه سدی هستیم. کنترل دقیق مرحله هستهزایی الکتروانباشت در همهی حفرههای آلومینای آندیک متخلخل، به ایجاد نازک سازی قابل توجه لایهی سدی نیاز دارد. چنین نازک سازی موثر شرایط مورد نیاز برای الکترونها را فراهم می کند تا بتوانند در طول لایهی سدی تونل زده و با الکتروانباشت، حفرهها را بطور یکنواخت پر کنند. همیشه نازک سازی با پهن سازی حفرهها همراه بوده و این کار سبب می شود تا حفرهها کمی گشادتر شده و برای انباشت مناسبتر گردند. با نازکسازی لایه سدی، ضخامت این لایه به آستانهای که در شده و برای انباشت مناسبتر گردند. با نازکسازی لایه سدی، ضخامت این لایه به آستانهای که در تر یو برقراری در حین انجام انباشت واکنش های زیر در کاتد و آند که شامل نمونه و یک لایه ی رسانا مانند گرافیت است، برقرار می باشد؛ واکنش آند:

$$\begin{cases} 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_{2} \\ M^{2+} + 2e^{-} \rightarrow M \end{cases}$$
 (Δ -Y)

واکنش در کاتد:
$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \tag{۶-7}$$

لازم به ذکر است که نانوسیمهای تشکیل شده با این روش به علت اینکه الکتروانباشت به طور پیوسته انجام نمی گیرد،عمدتاً ساختار پلی کریستالی دارند، و نکته پایانی اینکه ساختن نانو سیمهای چند قطعه با استفاده از روش الکتروانباشت متناوب ، به دلیل پیچیدگیهایی که لایه سدی بوجود می آورد ساده و کنترل شده نیست [۴۵].

۲-۴-۲- الكتروانباشت بهروش پالس

در این روش فرآیند الکتروانباشت مانند روش الکتروانباشت تناوبی بوده با این تفاوت که ولتاژ پالسی جهت انباشت استفاده میشود. بدین صورت که یک ولتاژ صفر پس از یک دوره تناوب در نظر گرفته میشود. در روش الکتروانباشت پالسی، اعمال ولتاژ بهصورت پالسهای منقطع میباشد که بین پالسها زمان تاخیر قرار می گیرد. همان طور که در شکل(۲–۷) نشان داده شده است، شکل پالس میتواند به صورت سینوسی، مربع، مثلث و غیره باشد و همچنین شکل نیم سیکل بالا و پایین میتواند متقارن نبوده و دامنه متفاوتی داشته باشد[۴۵].



شکل ۲-۷: تصویر دو نوع پالس مربعی و سینوسی در روش الکتروانباشت پالسی[۴۵].

در الکتروانباشت پالسی ولتاژ به اندازهای بزرگ هست که باعث آزادسازی گازهای هیدروژن و اکسیژن گردد، اما در طی زمان تاخیر (ولتاژ صفر)، یونهای فلزی قادرند مولکول های گاز را کنار زده و به ناحیه کف حفرهها نفوذ کنند. در نتیجه الکتروانباشت به صورت یکنواخت تر انجام می گیرد [۴۶]. همچنین این زمان تاخیر موجب خنک شدن نمونه و جلوگیری از تخریب قالب و نانوسیم بر اثر گرمای واکنش گردیده اما زمان کل انباشت را افزایش می دهد.

¹ Off-time

فصل سوم

مروری بر برخی روشهای مشخصهیابی نانوسیمها

مقدمه

امکان بررسی ویژگیهای مواد در پیشرفت روز افزون و هر چه بیشتر علوم و تجهیزات مدرن نقش بسزایی داشته است. امروزه این قابلیت با استفاده از تجهیزات و تکنیکهای مشخصهیابی امکان پذیر شده است. بسیاری از پژوهشگران بهدنبال یافتن ارتباط بین پارامترهای تجربی و خواص بدست آمده از آنها بهمنظور کاربردی تر شدن ساختارها می باشند.

در این بخش به معرفی اجمالی روشهایی که در این پایاننامه برای مشخصهیابی نمونهها از آنها استفاده شده است پرداخته شده است. این روشها شامل تصاویر ثبت شده از سطح نمونهها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱ (FESEM)، طیفسنجی فلورسانس پرتو ایکس^۲ (XRF)، ولتامتری چرخهای^۳ (CV)، مغناطیسسنج نمونه ارتعاشی^۴ (VSN) و پراش پرتو ایکس^۵ (XRD) میباشند.

FESEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

برخلاف میکروسکوپهای الکترونی روبشی که منبع باریکه آن الکترونهای گسیلی(تفنگ الکترونی) بر اثر گسیل گرما یونی در فیلامان یا رشته تنگستنی حاصل میشود در میکروسکوپهای الکترونی روبشی اثر میدانی از اعمال یک میدان الکتریکی قوی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده ی تونلزنی استفاده میشود(شکل۳–۱). با اعمال میدان الکتریکی قوی بر سطح فلز به دلیل کاهش سد پتانسیل الکترون، احتمال پدیده تونل زنی از سطح افزایش یافته و شار بزرگی از الکترونها ایجاد می گردد. مقدار بار گسیل شده در این فرآیند به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. برای تولید باریکه الکترونی مناسب میتوان الکترونهای ایجاد شده را به کمک میدانهای

¹ Field Effect Scanning Electron Microscope

² X-ray Fluorescence Spectroscopy

³ Cyclic Voltammetry

⁴ Vibrating Sample Manetometer

⁵ X-ray Diffraction
مغناطیسی (موسوم به لنز مغناطیسی) کانونی کرد. الکترونهای ثانویه در اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده تولید میشوند. علاوه بر الکترونهای ثانویه، الکترونهای پس پراکنده شده (بازگشتی) نیز وجود دارند. پرتو الکترونهای ثانویه که از نزدیکی سطح ساطع میشوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا توپوگرافی سطح نمونه هستند، در صورتی که پرتو الکترونهای پس پراکنده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده میباشند[۴۷].

در مواردی که نمونه رسانای خوبی نباشد، برای جلوگیری از تجمع الکترون ها بر روی سطح و در نتیجه خراب شدن تصویر یک لایه بسیار نازک از فلز (طلا یا پلاتین) بر روی آنها لایه نشانی می شوند. از جمله کاربردهای این میکروسکوپ ها می توان به تعیین ویژگی های ریزساختاری فلزها، سرامیک ها، مواد معدنی، پلیمرها و مواد بیولوژیکی، شناسایی ترکیبات شیمیایی و ساختارهای بلوری، فازهای غیر آلی، رسوب ها، بررسی مقاطع شکست و سطوح با سونش عمیق و کاربرهایی که نیاز به بزرگ نمایی بسیار زیاد است اشاره کرد[۴۸].



شکل۳-۱: الف؛دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی(FESEM) مدل(۱۶۰۰-Hitachi S)) مدل (Hitachi S)) مستقر در دانشگاه تهران. ب؛ تصویر شماتیک از اجزای داخلی مسیر عبور باریکه تا سطح نمونه[۴۸].

T-T- طيفسنجي فلورسانس پرتو ايکس(XRF)

طیفسنجی فلورسانس پرتو ایکس، روشی تحلیلی برای تعیین ترکیب شیمیایی انواع مواد است. مواد میتوانند، به اشکال جامد، مایع، پودر و سایر باشند، همچنین گاهی اوقات میتواند برای تعیین ضخامت و ترکیب لایهها و پوششها به کار رود. طیفسنجی فلورسانس پرتو ایکس به دو نوع WDS و EDS تقسیم بندی می شود. در روش WDS پرتوی ایکس خروجی از نمونه مجهول، پیش از ورود به آشکارساز، توسط یک بلور تفکیک می شود. در روش EDS پرتو خروجی از نمونه بدون آنکه توسط بلور آنالیزکننده تفکیک شود، وارد آشکارساز می شود. تفاوت اصلی دو روش ZDS و WDS به سرعت، آست تورت تفکیک شود، وارد آشکارساز می شود. تفاوت اصلی دو روش SDS و WDS به سرعت، آنالیزکننده تفکیک شود، وارد آشکارساز می شود. تفاوت اصلی دو روش MDS و WDS به سرعت، روش قدرت تفکیک این دو روش مربوط است. اساس کار طیفسنجی فلورسانس پرتو ایکس بر این است که، در این روش، پرتو ایکس به نمونه مجهول تابیده و در اثر برانگیختن اتمها باعث پدید آمدن پرتو ایکس ثانویه می شود. سپس با تعیین طول موج (روش WDS) یا انرژی پرتو ایکس ثانویه (روش

(CV) ولتامتری چرخهای

ولتامتری چرخهای ابزاری قدرتمند برای مطالعه اولیه سیستم الکتروشیمیایی است و بهوسیلهی آن میتوان در مورد واکنشهایی که در الکترود اتفاق میافتد، اطلاعات مفیدی کسب کرد. در این تکنیک ابتدا روبش پتانسیل از مقدار معین ۷_۱ تا مقدار معین ۲_۷ به الکترود کار اعمال میشود. این دامنه معمولاً طوری انتخاب میشود که محدوده اکسایش یا کاهش گونه را در بر بگیرد تا با ثبت شدت جریان به دست آمده بتوان اقدام به تفسیر ولتاموگرام کرد. پس از رسیدن به پتانسیل ۲_۷، روبش پتانسیل معکوس میشود و شدت جریان الکترود کار پس از شرکت کردن گونه مورد نظر در واکنش اکسایش یا کاهش، ثبت میشود. به دلیل اعمال یک روبش مستقیم به الکترود کار در ابتـدا و سـپس پتانسیل به اندازه یکافی زیاد باشد، ابتدا جریان تا حدی زیاد شده و سپس افت جریان مشاهده می شود. این افت جریان به این دلیل رخ می دهد که سرعت واکنش الکترود خیلی بیشتر از سرعت انتشار گونه به سطح الکترود می باشد، بنابراین نمودارهای موجی شکل دارای ماکزیمم جریان با این تکنیک حاصل می آید. پس از اعمال روبش معکوس پتانسیل در صورتی که گونه مورد بررسی دارای واکنش اکسایش – کاهش برگشت پذیر باشد شدت جریانی در جهت عکس روبش مستقیم به دست خواهد آمد. در یک مطالعه کیفی نوعی، ولتامو گرام ها در محدوده ی وسیعی از سرعتهای روبش ثبت می شود. از روی وابستگی سرعت روبش به دامنه دماغههای ولتامو گرام ها می توان از نقش جذب سطحی، انتشار و واکنشهای شیمیایی همراه آگاه شد [۵۰، ۵۰].

۲-۴- مغناطیس سنج نمونه ار تعاشی(VSM)

یکی از مهم ترین ویژگیهای مواد، خاصیت مغناطیسی آنهاست که از زمانه ای نسبتا دور مورد توجه بوده و هماکنون نیز در طیف وسیعی از کاربردهای صنعتی قرار گرفته است. بنابراین برای بررسی خواص مغناطیسی مواد دستگاههایی برای اندازه گیری خواص مغناطیسی آنها نیاز است که یکی از مهم ترین آنها مغناطیس سنجها می باشند. با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج می توان خواص مغناطیسی مواد را بررسی کرد. این دستگاه آزمایشگاهی در سال ۱۹۵۶ توسط سایمون فونر^۱، استاد دانشگاه MIT اختراع شد و کمپانی ^۲ EGG PAR در دهه شصت آن را تجاری سازی کرد[۵۲]. دستگاه مغناطیس سنج برای مشخص کردن خواص مغناطیسی مواد مانند گشتاور مغناطیسی و میدان بازدارنده به صورت تابعی از میدان مغناطیسی، دما و زمان بکار می روند. موادی که با استفاده از دستگاه بازدارنده به صورت تابعی از میدان مغناطیسی، دما و زمان بکار می روند. موادی که با استفاده از دستگاه بازدارنده به صورت تابعی از میدان مغناطیسی، دما و زمان بکار می روند. موادی که با استفاده از دستگاه بازدارنده به صورت تابعی از میدان مغناطیسی، دما و زمان بکار می روند. موادی که با استفاده از دستگاه

¹ Simon Foner

² EGG Princeton Applied Research

به طور کلی مغناطیس سنج VSM از سه بخش آهنربای الکتریکی، قسمت مکانیکی، مدارها و اجزای الکتریکی تشکیل شده است.



شکل۳-۲: نمایی شماتیک از یک دستگاه مغناطیسسنج نمونه ارتعاشی(VSM).

عملکرد دستگاه VSM بر اساس قانون القای فارادی کار میکند. این قانون میگوید که تغییر در میدان مغناطیسی، باعث ایجاد میدان الکتریکی میشود. با اندازه گیری میدان الکتریکی القا شده، میتوان اطلاعاتی در مورد تغییرات میدان مغناطیسی به دست آورد. ابتدا نمونه در میدان مغناطیسی ثابت قرار می گیرد. اگر نمونه مغناطیسی باشد، میدان مغناطیسی ثابت، نمونه را با هه جهت کردن حوزه های مغناطیسی یا اسپینهای مغناطیسی اتمها در جهت میدان، مغناطیسی میکند. میدان مغناطیسی بزر گتر، نمونه را بیشتر مغناطیسی میکند. گشتاور مغناطیسی نمونه، میدان مغناطیسی را در اطراف نمونه القا میکند. حال اگر نمونه به بالا و پایین ارتعاش کند، میدان مغناطیسی القایی با زمان تغییر میکند و تغییرات آن را میتوان با جریان القا شده در یک مجموعه سیمپیچ مشاهده کرد. این جریان القایی با مغناطش در نمونه متناسب است. مغناطش قوی تر جریان القایی بزرگتری را ایجاد میکند. جریان القایی تقویت میشود و به کامپیوتری که به مجموعه متصل است، برای نمایش منتقل می شود. با کمک نرم افزار می توان نتایج را کنترل کرد و نمایش داد. این سامانه مقدار و نحوه مغناطش نمونه را به صورت تابعی از شدت تغییرات میدان مغناطیسی ثابت اعمالی، مشخص می کند. نمونه ای که در میدان مغناطیسی ثابت اعمالی، مشخص می کند. نمونه ای که در میدان مغناطیسی در حال ارتعاش است با تغییر شار مغناطیسی، نیرو محرکه ای را در مجموعه سیم پیچها القا می کند. شار مغناطیسی از رابطه زیر بدست می آید:

$$\phi = AH + B(4\pi - D)M_s \sin \omega t \tag{1-7}$$

که در آن A و B فاکتورهای هندسیاند که به مجموعه سیمپیچها مرتبط می شوند، D و Ms به ترتیب ضریب مغناطش زدایی و مغناطش ذرهاند، و ω فرکانس ارتعاش می باشد. بنابراین نیروی محرکه به صورت زیر به دست می آید:

$$emf = \frac{d\phi}{dt} = C (4\pi - D) M_s \omega \cos \omega t$$
 (Y-Y)

که C یک ثابت است و مقدار آن را می توان با توجه به مغناطش نیکل استاندارد، که مقدار آن شناخته شده است، تعیین کرد[۸].

در این سیستم مبنای اندازه گیری مغناطش، سیگنال حاصل از نوسانات مکانیکی نمونه است که در یک سری سیمپیچ حساس القا میشود. این سیگنال با گشتاور مغناطیسی نمونه رابطهی خطی دارد. نمونهها به صورت نسبی مقایسه میشوند. به این منظور، یک استاندارد مدرج شده از گشتاور مغناطیسی مثلا کره کوچک استاندارد شدهای از نیکل خالص، تهیه میشود [۵۴].

۳-۵- پراش پر تو ایکس(XRD)

پراش پرتو ایکس روشی بسیار کارامد برای مطالعه ی ساختار بلوری مواد است که اولین بار در سال ۱۹۱۳ برای بررسی ساختار بلوری به کار گرفته شد. پرتو X در طیف الکترومغناطیس و در محدوده بین پرتو γ و فرابنفش قرار دارد. با استفاده از این ناحیهی طیفی میتوان اطلاعاتی در

خصوص ساختار، جنس ماده و نیز تعیین فازهای بلوری تشکیل شده بدست آورد. خواص الکتریکی و اپتیکی لایهها ممکن است تحت تأثیر طبیعت بلوری آنها باشند. یک قانون پایه که روش پراش آنالیز ساختاری را شامل میشود، قانون براگ است. شبکه بلوری، یک مجموعهای از صفحات موازی را تشکیل میدهد. هنگامی که امواج پرتو ایکس تکفام بر روی اتمهای شبکه بلوری فرود میآیند، هر اتم به عنوان یک منبع پراکننده عمل می کند. در صورتی که مسیر متفاوت بین دو موج بازتاب شده از دو صفحه متفاوت مضرب درستی از λ باشد، شدت پرتو بازتابیده در زوایای خاصی بیشینه میشود (شکل -۳-۳). این شرط به قانون براگ ا

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



(۳-۳)

شکل ۳-۳: طرحوارهای از صفحات بلوری و صفحات بازتاب شده از صفحات متوالی [۵۵].

که در آن λ طول موج پرتوهای فرودی، λ طول موج پرتوهای فرودی، λ مرتبهی پراش(عدد صحیح) و θ زاویهی براگ است. در نتیجه با معلوم شدن d و با استفاده از رابطههای زیر که برای ساختارهای شش گوشی(۳–۴) و مکعبی (۳–۵) داده شده است، می توان ثابت شبکه را بدست آورد[۵۶].

¹ Bragg's law

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + kh + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2}$$
(4-37)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$
(\Delta-\mathbf{T})

در شکل(۳-۴) یک تصویر از دستگاه XRD مورد استفاده در این کار نشان داده شده است.



شکل۳-۴: (الف) تصویری از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل D8-Advance Bruker Cu Ka1 مستقر در دانشگاه دامغان؛ (ب) محل قرار گرفتن نمونه.

در این دستگاه لایه های مورد بررسی در محل معینی قرار گرفته و پرتوی با خط تابش CuKa برابر با طول موج[°] A ۱/۵۴۰۶ به آنها گسیل می شود. قابل چرخش بودن نگهدارنده لایه این امکان را فراهم میکند تا پرتوی فرودی در محدودهی زاویهای([°] ۷۰–[°] ۱۰= ۲) سطح را جاروب کند. اندازهی بلور کها را در لایههای بسبلوری میتوان از فرمول شرر^۱ طبق رابطهی زیر از پهنای خطهای پراش بهدست آورد[۵۷].

$$D = \frac{k\,\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{F-T}$$

¹ Scherrer

β در این رابطه D اندازه متوسط بلور کها، k ضریبی ثابت حدود λ ، ۰/۹ طول موج پرتو ایکس، پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه(FWHM) و θ زاویه پراش است.

¹ Full Width at Half Maximum

فصل چهارم

مراحل تجربی، اندازه گیری ها و تحلیل نتایج

مقدمه

در این پژوهش با توجه به اثرات مطلوب افزودن عناصر غیرمغناطیسی بر خواص مغناطیسی نانوسیمها، ساخت نانوسیمهای آلیاژی کبالت-قلع و اثر تغییر غلظت محلول و بازپخت بر خواص مغناطیسی و ساختاری نانوسیمهای تهیه شده به روش الکتروانباشت مستقیم، مورد مطالعه قرار گرفته است.

در این فصل به شرح جزییات کارهای آزمایشگاهی انجام گرفته پرداخته شده است. برای این منظور ابتدا نحوهی ساخت قالب اکسید آلومینیوم آندی شرح داده شده، سپس به شرح روش ساخت نانوسیمهای آلیاژی CoSn درون حفرههای قالب به روش الکتروانباشت مستقیم میپردازیم. آنالیزهای انجام شده در این تحقیق بر پایه ثبت تصاویر از سطح نمونهها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM)، اندازه گیریهای پراش پرتو ایکس(XRD) و اندازه گیریهای مغناطیسسنج نمونه ار تعاشی(VSM) میباشد.

۴-۱- ساخت قالب اکسید آلومینیوم متخلخل آندی

۴-۱-۱- آمادهسازی نمونه جهت فرآیند آندایز

از مهمترین مراحلی که قبل از اعمال شرایط آندایز باید انجام داد، آمادهسازی زیرلایه از طریـق تمیزکاری و هموارسازی ورقه آلومینیوم است. چون سطح زیرلایه بر فرآیند ساخت نانوسیمها به طـور مستقیم تاثیرگذار است. برای این کار ابتدا ورقـههای آلومینیـومی بـا درصـد خلـوص بـالا تهیـه و در ابعاد TCT ۲×۲ برش داده شدند. پس از این مرحله سطح ورقههای بـرش داده شـده بـا آب و صـابون بهخوبی شسته و با آب مقطر دو بار تقطیر داده شده بهخوبی آبکشی شـده و خشک شـدند. سـپس نمونهها در محلول سود ۵ درصد و در دمای محیط به مدت ۲ دقیقه قرار گرفتند. بعـد از طـی کـردن این مراحل ورقهها با آب مقطر بهخوبی شسته شده و از اسید نیتریک M ۱ در دمای محیط به مدت ۱ دقیقه برای خنثی کردن فرآیند شیمیایی انجام گرفته در مرحله اول استفاده شد. در پایان ورقهها با آب مقطر شسته شده و خشک شدند. با انجام این کار سطح ورقهها تا حد ممکن عاری از چربی و آلودگیهای دیگر میشوند.

۲-۱-۴ عملیات ماسک گذاری

مرحله بعد از تمیزکاری زیرلایه، عملیات ماسک گذاری نمونهها میباشد. این کار با استفاده از چسبهای نواری مقاوم در برابر اسید و سیم مسی که قسمت انتهایی آن به کمک فرآیند چکش کاری صاف شده صورت گرفت. شکل (۴–۱) طرحی از نمونه آماده شده در این مرحله را نشان میدهد.



شكل۴-۱: نمونه ماسك گذارى شده ورقه آلومينا براى انجام فرآيند آندايز.

عملیات ماسک گذاری نمونه ها، به منظور کنترل سطح آندایز شده و کنترل مساحت ناحیه ی انباشت صورت می گیرد. چگالی و حجم ماده را می توان به وسیله ی مقدار ماده انباشت شده و به کمک قانون فارادی با کنترل مساحت انباشت و با محاسبه ی مقدار بار انتقال یافته در زمان انباشت بدست آورد. در این مرحله حتما باید یک اتصال اهمی خوب بین نمونه و ناحیه بیرون الکترولیت برقرار شود، زیرا روش الکتروانباشت بر پایهی انتقال بار و عبور جریان استوار است. این کار با استفاده از چسبهای مقاوم دایرهای به قطر ۸ mm روی سطح تمیز شدهی ورقهی آلومینا ایجاد می شود.

۴-۱-۳ الکتروپولیش شیمیایی

برای ساخت قالب اکسید آلومینیوم آندی با حفرههای منظم، نیازمند پاک سازی بیشتر سطح نمونه بعد از عملیات ماسک گذاری هستیم. بدین منظور مهمترین گام در عملیات قبل از آندایز، سونش ^۱ کردن میباشد که میتوان آن را به صورت مکانیکی، شیمیایی و الکتروشیمیایی انجام داد. برای زیرلایه آلومینیومی، عموماً از روش سونش الکتروشیمیایی استفاده میشود.

در این مرحله برای پاکسازی بیشتر، برای اینکه سطح کاملا صاف و صیقلی داشته باشیم نمونههای ماسکگذاری شده به مدت ۳ دقیقه در محلول اتانول و اسید پرکلریک به نسبت ۴ به ۱ در دمای محیط و به صورت غوطهوری در محلول، سونش الکتروشیمیایی شدند. این مرحله یکی از مراحل مهم ساخت قالب اکسید آلومینیوم متخلخل آندی است وکیفیت سطح سونش شده بسیار مهم است، زیرا در مرحله آندایز لایه اکسید تشکیل شده، بر روی این سطح تشکیل می شود. بنابراین هرگونه نقص و ناهمواری بر روی سطح سونش شده آلومینیوم، مسلما بر کیفیت و نظم حفره ها در لایه اکسید تشکیل شده، اثر می گذارد و ممکن است سبب اختلال در فرآیند الکتروانباشت شود.

۴–۱–۴– آندایز مرحلهی اول

۱۰۰ mL بعد از سونش الکتروشیمیایی نمونهها، آندایز مرحله اول نمونهها به مدت ۶ دقیقه در ۱۰۰ اسید سولفوریک ۱۰ درصد با استفاده از آب مقطر سه بار یونیزه شده بهعنوان الکترولیت، در ولتاژ ثابت ۷ ۲۵ و در دمای ۲۰ ۱۲ در دستگاه اتوکلاو، که یک وسیله آزمایشگاهی است که توانایی

¹ polish

یکنواخت نگه داشتن دمای محیط را دارد، انجام شد. شکل(۴-۲) دستگاه اتوکلاو و نمونهی قـرار داده شده در دستگاه را برای فرآیند آندایز نشان میدهد.



شکل۴-۲: نمونه قرار داده شده جهت آندایز در دستگاه اتوکلاو مستقر در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

در این مرحله از یک سلول دو الکترودی جهت آندایز که نمونه ماسک گذاری شده بهعنوان آند و گرافیت بهعنوان کاتد، استفاده شد. گرافیت با محلول الکترولیت واکنش نمیدهد و تمیز کردن آن بعد از هر بار استفاده راحت ر است. بهمنظور بهبود نظمیافتگی حفرهها در مرحله بعد، آندایز مرحله دوم انجام شد. به این ترتیب که لایه اکسید بهدست آمده از آندایز مرحله اول در محلولی از اسید فسفریک ۱ درصد در دمای محیط و به مدت ۲۰ دقیقه سونش شیمیایی شد.

۴–۱–۵– آندایز مرحلهی دوم

پس از سونش شیمیایی و از بین بردن لایه اکسید شکل گرفته در مرحله اول آندایز، نمونه را با آب مقطر به خوبی شسته و به سلول الکتروشیمیایی در دمای ²° ۱۲ باز گردانده شد. در ادامه برای بهدست آوردن حفرههایی که به عنوان قالب برای ساخت نانوسیمها نیاز است، آندایز مرحله دوم انجام شد. آندایز مرحله دوم در همان شرایط آندایز مرحله اول و در زمان طولانی تر ۳/۵ ساعت انجام گرفت. بعد از سپری کردن زمان آندایز و شستن نمونه با آب مقطر، نازک کردن لایه اکسید شکل گرفتـه در مرحله دوم آندایز، با غوطهوری نمونه در محلول اسید فسفریک در دمای محیط به مدت زمان ۸ دقیقه صورت گرفت.

۴–۱–۶– آندایز مرحلهی سوم

آندایز مرحله سوم در شرایطی مشابه آندایزهای قبلی طی مدت زمان ۸ دقیقه صورت گرفت، با این تفاوت که چون لایهی سدی عایق الکتریکی بوده و دارای مقاومت الکتریکی بسیار بالایی است و با وجود این لایه امکان استفاده از روش الکتروانباشت برای ساختن نانوسیمها وجود ندارد، اقدام به کاهش ضخامت لایه سدی کردیم. نازک سازی لایه سدی با کاهش پلکانی ولتاژ همانند آنچه در شکل (۴–۳) دیده میشود، انجام گرفت. به این ترتیب در آندایز مرحله سوم و در فواصل زمانی ۳۰ ثانیهای ابتدا با گامهای ۱/۵ ولتی از مقدار ولتاژ اعمالی کاسته شد و ولتاژ آندایز از ۷ ۲۵ به ۷ ۹۱ (ناحیه ۱)، سپس با گامهای ۱ ولتی از مقدار ولتاژ اعمالی کاسته شد و ولتاژ آندایز از ۷ ۲۵ به ۷ ۹۱ با گامهای کوچکتر ۵/۰ ولتی، ولتاژ به ۷ ۱۲ کاهش یافت(ناحیه ۳). بعد از رسیدن ولتاژ به ۷ ۱۴ با گامهای داشتن ولتاژ در ۷ ۱۲، آندایز قطع شد(ناحیه ۴).



۴–۱–۷ نازکسازی لایه سدی

پس از انجام مراحل آندایز چند مرحلهای و ساخت قالب اکسید متخلخل آلومینا اقدام به نازکسازی لایه سدی ایجاد شده، در فرآیند آندایز کردیم. معمولا برداشتن لایه سدی جهت باز کردن و گشاد کردن حفرهها بهوسیله سونش شیمیایی اکسید انجام میگیرد. این لایه سدی با فرو بردن مستقیم قالب متخلخل در محلول اسید فسفریک ۱ درصد حجمی با زمان گشایشی که مستقیما به ضخامت لایه سدی وابسته است، نازک میشود. قطر حفرههای باز شده را میتوان با تغییر زمان سونش شیمیایی در محلول اسید فسفریک تنظیم کرد. برای این کار ما قالب متخلخل را در مدت زمان ۱۰ دقیقه در محلول اسید فسفریک قرار دادیم. پس از اتمام این مرحله نمونه را بهخوبی با آب

۲-۴- مورفولوژی قالبها

برای تخمین اندازه قطر و فاصله بین حفرهای قالبها، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) ثبت شده از سطح قالبها استفاده شد. همچنین از آنجایی که یکی از عوامل موثر بر خواص مغناطیسی نانوسیمها، نسبت طول به قطر آنها میباشد، نسبت طول به قطر نانوسیمها با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۴-۴ (الف-ب-ج) تصویر سطح قالب اکسید آلومینیوم متخلخل آندی که با میکروسکوپ الکترونی روبشی بهدست آمده



شکل۴-۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح قالب اکسید آلومینیوم متخلخل آندی؛ آندایز چند مرحلهای در اسید سولفوریک ۱۰ درصد، ولتاژ V ۰۰m و ج) ۵۰۰nm در اسید سولفوریک ۱۰ درصد، ولتاژ V

با بررسی این تصاویر و با استفاده از روابط (۲–۱)، (۲–۲) و (۲–۳)، فاصله بین حفرهای، قطر حفره و چگالی حفره به دست میآمدند. مقادیر بدست آمده در جدول (۴–۱) گزارش شده است.

| فاصله بین حفرهای (nm) | قطر حفره (nm) | چگالی حفرہ (cm ⁻²) |
|-----------------------|------------------|-----------------------------------|
| ۵۰ | ۳۷ | ۲/۹۵×۱+ ^{1.} |

جدول۴-۱: مقادیر بهدست آمده برای فاصله بین حفرهای، قطر حفره و چگالی حفره

شکل(۴–۵) یک تصویر SEM از مقطع عرضی قالب اکسید آلومینیوم متخلخل آنـدی را نشـان میدهد. همان گونه که در این شکل دیده میشود، حفرههای اسـتوانهای دارای قطـر تقریبا یکسانی میباشند. قطر حفرهها در طول استوانه یکنواخت بوده و این حفرهها با هم موازی هستند.



شکل۴-۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی از مقطع عرضی قالب اکسید آلومینیوم متخلخل آندی؛ آندایز چند مرحلهای در اسید سولفوریک ۱۰ درصد، ولتاژ V ۲۵، دمای C° ۱۲ (مقیاس ۵۰۰ nm).

۴-۳- ولتامتری چرخهای (منحنیCV)

قبل از شروع فرآیند الکتروانباشت لازم است رفتار پتانسیودینامیکی الکترولیت جهت انباشت بررسی شود. بررسی این رفتار توسط منحنی CV انجام می شود. برای بدست آوردن منحنی CV از یک دستگاه پتانسیواستات استفاده گردید. در این دستگاه ولتاژ الکترود کار نسبت به الکترود مرجع بین دو ولتاژ V_1 و V_1 با یک آهنگ مشخص به طور خطی جاروب شده و جریان عبوری ثبت می شود. زمانی که ولتاژ به V_1 رسید، جهت جاروب ولتاژ عوض شده و تا V_1 ادامه داده می شود. در این کار ابتدا منحنی CV الکترولیت حاوی یونهای کبالت (۲۰۵۰) و الکترولیت حاوی یونهای قلع (۴–۲) و (۴–۲) به سپس منحنی CV الکترولیت حاوی یونهای کبالت قلع بدست آمدند. شکلهای (۴–۶) و (۴–۲) به ترتیب منحنیهای CV مربوطه را نشان میدهند. پتانسیلها برای کبالت بین دو مقدار V/۵ – تـا V ۱/۵ و برای قلع پتانسیلها بین دو مقدار V ۲ – تا V ۲ انتخاب شدند.





همان طور که در شکلهای (۴–۶) و (۴–۷) مشاهده می شود، پتانسیل احیا برای کبالت بین مقادیر ۷ ۱/۲- تا ۷ ۲/۲- و پتانسیل احیا برای قلع بین مقادیر ۷ ۱/۱– تا ۷ ۲/۹– قرار دارد. ویجی کومار و همکارانش [۵۸] در مقالهی خود در سال ۲۰۱۳ میلادی، بهترین شرایط پتانسیل احیا را برای کبالت ۷ ۲/۹– و بهترین شرایط احیا برای قلع را ۷ ۸/۹– گزارش کردند.

شکل (۴–۸) منحنی CV برای الکترولیت حاوی نمکهای سولفات کبالت (۲۰۵۰) و سولفات قلع (۲۰۵۰) که برای انباشت نانوسیمهای CoSn مورد نیاز است را نشان میدهد. پتانسیل اندازه گیری شده بین دو مقدار V ۱/۵ – تا ۷ ۱/۵ با آهنگ روبش ۱۰۳۷s^۱ انتخاب گردید.



همان طور که در شکل (۴–۸) مشاهده می شود پتانسیل احیا آلیاژ کبالت قلع (CoSn) در محدوده یA تا B قرار دارد. یک افزایش ناگهانی در جریان کاتدی هر سیکل نشان می دهد که انباشت CoSn از نقطه B آغاز می گردد و در محدوده یA تا B اتمهای Co و Sn به طور همزمان انباشت شده

¹ J. Vijaya kumar

و آلیاژ CoSn تولید می شود. همچنین در محدوده ی C تا D ولتاژ اکسایش اتفاق می افتد و اتمهای CoSn و آلیاژ CoSn تولید می شود. همچنین در محدوده ی Co و Sn و Sn در این محدوده اکسید می شوند. فررا و همکاران [۵۹] در مقاله ی خود در سال ۲۰۰۹ می در این محدوده اکسید می شوند. فررا و همکاران ایم می شوند و در آن ولتاژ عمل انباشت میلادی ولتاژی که در آن ولتاژ عمل انباشت صورت می گیرد، را ۱- و ۱/۳- ولت گزارش کردند.

۴-۴- ساخت نانوسیمهای آلیاژی CoSn به روش الکتروانباشت مستقیم

۴-۴-۱- ساخت الكتروليت

پس از آمادهسازی قالب، نانوسیمهای آلیاژی CoSn با غلظتهای مختلف محلول الکترولیت به روش الکتروانباشت مستقیم ساخته شدند. مقادیر غلظتهای مولی کبالت قلع در الکترولیت و دیگر شرایط ساخت نانوسیمها در جدول (۴–۲) آمده است. pH تمام محلولها به ۴/۶ رسانده شد. برای تمام محلولها مقدار ۲/۰ مولار سدیم گلوکونات و ۲/۰ مولار سدیم سولفات مورد استفاده قرار گرفت. سدیم گلوکونات به عنوان احیا کننده الکترولیت به کار میرود و نقش مهمی در انباشت و ساخت نانوسیمهای CoSn درون حفرهها دارد. همچنین از تشکیل هیدروکسید کبالت (20(OH)) که در نتیجه تحول هیدروژن روی میدهد، جلوگیری میکند.

| شماره | غلظت | غلظت | غلظت | غلظت | ولتاژ | دما |
|-------|--------|--------|----------|--------|-------|------|
| | سولفات | سولفات | سديم | سديم | | |
| نمونه | كبالت | قلع | گلوكونات | سولفات | | |
| | (M) | (M) | (M) | (M) | (V) | (°C) |
| ١ | • /٢ | •/•) | ۰/۲ | ٠/٢ | - 1 | ۶. |
| | | | | | | |
| ٢ | ٠/١۵ | ۰/۰۲ | ۰/۲ | ٠/٢ | - 1 | ۶. |
| | | | | | | |
| ٣ | • /) | ۰/۰۳ | ۰/۲ | • /٢ | - 1 | ۶. |
| | | | | | | |

جدول ۴-۲: شرایط الکتروانباشت نانوسیمهای CoSn با نسبتهای مولی مختلف کبالت و قلع.

¹ Ferrara

پس از اندازه گیری خواص مغناطیسی، عملیات بازپخت حرارتی نمونه ها انجام شد. بازپخت در دمای ۲^o ۵۰۰ و در حضور گاز آرگون به مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام گرفت. خواص مغناطیسی هر نمونه دوباره اندازه گیری شد. لازم به ذکر است که جهت اطمینان از نتایج اندازه گیری، بررسی اثر غلظت نسبی یون ها در الکترولیت (نانوسیم های با درصدهای مختلف کبالتقلع) و اثر بازپخت بر روی نمونه ها برای چندین بار تکرار شد.

ثبت تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) جهت دیدن سطح قالب اکسید آلومینیوم آندی و نانوسیمها انجام شد. خواص مغناطیسی نمونهها توسط مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی(VSM) بررسی شد. با استفاده از این دستگاه میتوان حلقه پسماند نمونهها را بدست آورد. ساختار بلوری نمونهها به وسیله پراش پرتو ایکس(XRD) مورد برسی قرار گرفت. با استفاده از تحلیل دادههای بدست آمده از اندازه گیری های XRF ساختار شیمیایی نانوسیمها مورد بررسی قرار گرفت و درصد اتمهای کبالت و قلع در نمونههای مختلف به دست آمد.

۴-۴-۲- الكتروانباشت مستقيم

در این پروژه به منظور رشد نانوسیمهای آلیاژی CoSn از روش الکتروانباشت مستقیم و الکترولیتی حاوی نمکهای سولفات Co (۲۰۵۵) و سولفات Sn (۲۰۵۰) استفاده شد. الکتروانباشت تحت ولتاژ ثابت V ۱- و تکنیک کرونوکلومتری (CHC) انجام گردید. در این تکنیک یک ولتاژ ثابت بین دو الکترود WE (الکترود کار) و RE (الکترود مرجع) جهت احیای همزمان یونهای کبالت و قلع اعمال می گردد. تصویر سیستم الکتروانباشت مورد استفاده در این پروژه در شکل (۴-۹) نشان داده شده است.

¹ Chronocoulometry



شکل۴-۹: دستگاه الکتروانباشت مدل BHP 2065 استفاده شده در این پژوهش مستقر در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

الکتروانباشت در یک سلول سه الکترودی انجام میشود. زیرلایه قالب آلومینای متخلخل به عنوان کاتد (WE)، یک صفحه پلاتینی در ابعاد ۲ ۲ ۲ ۲ به عنوان آند (SE)، که هیچگونه واکنش شیمیایی با محلول الکترولیت انجام نمی دهد، و الکترود مرجع (RE) که یک الکترود کالومل اشباع^۱ (پایه کار این الکترود واکنش جیوه و کلرید جیوه (Hg₂Cl₂) یا همان کالومل است) است و همهی ولتاژها نسبت به این الکترود سنجیده می شوند. الکترود RE در فاصله ی نزدیکی در حدود ۱ ما ۲ نسبت به الکترود WE قرار می گیرد در حالی که SE در فاصله دورتری نسبت به WE واقع می باشد.در شکل (۴–۱۰) تصویری از نحوهی قرار دادن الکترودها و انباشت نانوسیم ها نشان داده شده است.



شکل۴-۱۰: تصویری از نحوهی قرار دادن الکترودها و مرحلهی انباشت نانوسیمها در این کار.

¹ Satarated Calomel electrode

به طور کلی انباشت شیمیایی تحت ولتاژ ثابت V ۱- در دمای ^C و طی مدت زمان ۳۰ دقیقه درون الکترولیتی متشکل از نمکهای سولفات Co و Sn که در جدول (۴-۲) نمایش داده شده است، انجام گرفت.

۴-۴-۳ آمادهسازی نمونهها جهت گرفتن SEM از سطح نانوسیمها

جهت عکسبرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) از سطح نانوسیمها، اقدام به حذف قالب متخلخل آلومینا شد. برای ایـن کـار از محلـول اشـباع شـده سـولفات مـس(CuSO4) و اسـید کلریدریک(HCL) استفاده کردیم. در این روش ابتدا محلول اشـباع شـده سولفات مـس را سـاخته و سپس با اسید کلریدریک به نسبت ۵۰ به ۵۰ با هم حل میکنیم. چون این محلول به شدت خورنـده بوده و ممکن است به نانوسیمها آسیب بزند لذا این محلول بایستی رقیـق گـردد. بـرای رقیـق کـردن محلول سولفات مس اشباع شده و اسید کلریدریک آن را به نسبت ۲۵ به ۲۵ با آب مقطر دو بار تقطیر شده حل کردیم. حال قالب آلومینای انباشت شـده را بـا اسـتفاده از چسب روی یـک لایـه آمـورف غیرمغناطیسی (لام)، میچسبانیم. سـپس محلـول رقیـق شـده سـولفات مـس اشـباع شـده و اسـید کلریدریک را به آرامی روی قالب متخلخل میریزیم. با این کار آلومینیوم در محلول شروع بـه اکسـید شدن و حذف شدن میکند و فقط نانوسیمها روی لایه آمورف غیرمغناطیسی باقی میماننـد. بـه ایـن ترتیب قالب آلومینا حذف شده و نمونه آماده برای آنالیز SEM

۴-۵- چگونگی انجام فرآیند باز پخت

بازپخت در علم مواد به فرآیندی گفته می شود که می تواند موجب تغییر بعضی از خواص ماده مانند ساختار بلوری، سختی و شکل پذیری آن شود. این فرآیند شامل حرارت دادن ماده یا نمونه تا دمایی مناسب، نگهداری در آن دما در زمان مشخص و سپس سرد کردن آن با سرعت مناسب تا دمای محیط میباشد. این عملیات عموما برای نرم کردن مواد فلزی انجام میشود و در نتیجه آن خواصی مانند پایداری و ساختار آلیاژ ممکن است تغییر قابل توجهای نماید. در این کار نیز پس از اندازه گیری خواص مغناطیسی و ساختاری اولیه نانوسیمهای تهیه شده اقدام به بازپخت آنها نمودیم. سپس خواص ساختاری و مغناطیسی نانوسیمها دوباره بررسی شدند.

با توجه به دمای ذوب آلومینیوم که حدود ^۵ ۶۶۰ است، دمای عملیات بازپخت ^۵ ۵۰۰ انتخاب شد زیرا دمای بالاتر ممکن است موجب آسیب دیدن قالب آلومینیومی شود. عملیات بازپخت نمونهها در دمای ^۵ ۵۰۰ در یک کوره تیوبی خلا بالا مدل 8 30۲–71250 مستقر در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود در حضور گاز آرگون انجام شد.



شکل۴-۱۱: کوره تیوبی خلا بالا مدل 8 XTF1250-30X مستقر در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

۴-۶- ساخت نانوسیمها در غلظت ۲/۲ مولار کبالت و ۰/۱۱ مولار قلع

پس از آماده کردن قالب آلومینای حفرهدار در شرایط بهینه و نازک کردن لایه سدی جهت باز کردن حفرهها، به رشد نانوسیمهای آلیاژی CoSn درون حفرههای قالب آلومینای آندی به روش الکتروانباشت مستقیم با کمک محلول مناسب صورت گرفت. انباشت با استفاده از الکترولیتی شامل ۱۰۰mL آب مقطر سه بار یونیزه شده که حاوی M ۲/۲ سولفات کبالت هفت آبه(CoSO، ۲ HrO)، ۱۰۰mL آب مولفات قلع دو آبه(SnSO، ۲ ۲۰ مولفات کرالت هفت آبه(NaC₆H₁₁O) و M ۱۰۰۱ M

برای تهیه محلول الکترولیت مورد نظر از سدیم گلوکونات و سولفات سدیم به عنوان کاتالیزور و احیاکننده محلول استفاده شد. از یک بشر تمیز با حجم I۰۰ mL که با آب و صابون به خوبی شسته شده و سپس آنرا با آب دو بار تقطیر آبکشی کردیم، استفاده شد. بعد از خشک کردن بشر، مقـدار I۰۰mL آب سه بار تقطیر شده به درون بشر ریخته و درون دستگاه التراسونیک قرار دادیم و سپس به ترتیب مقدار gr ۶/۵ سولفات کبالت هفتآبه با درصد خلوص ۹۹/۷ با جرم مولی ۲۸۱/۱۰ gr/mol، ۲۱ gr ۲۱/۱۰ سولفات قلع دوآبه با درصد خلوص ۹۹ با جرم مولی ۲۱۴/۷۰ gr/mol سدیم گلوکونات با درصد خلوص ۹۱ با جرم مولی ۲۱۸/۱۴ و مقدار gr ۲۱۴/۷۲ سدیم مرم مولی ۲۱۴۲/۰۴۲۱ و مقدار gr ۲۱۸/۱۴ و مقدار gr ۲۰۸۴ سدیم سولفات با جرم مولی ۱۴۲/۰۴۲۱ و مقدار gr/mol سدیم سولفات با مرم مولی ۱۴۲/۰۴۲۱ gr/mol با جرم مولی ۲۱۸/۱۴ gr/mol و مقدار gr ۲۱۸/۱۴ سدیم سولفات با مرم مولی ۱۴۲/۰۴۲۱ و مقدار gr/mol و مون ترکرده و به درون بشر اضافه کردیم. دلیل قرار دادن بشر درون دستگاه التراسونیک برای انحلال بهتر مواد درون محلول با استفاده از امـواج فراصـوت است.

انباشت با استفاده از تکنیک کرونوکلومتری(CHC) در ولتاژ ۷ ۱ − و در دمای [°] ۶۰ به مـدت زمان min ۳۰ صورت گرفت. برای تامین یکنواختی دمای نقـاط مختلـف محلـول و همچنـین حفـظ یکنواختی و همگنی محلول و پیش گیری از رسوب و تهنشین شدن محتویات محلول، بهویژه در حالتی که برای تنظیم pH محلول از اسید سولفوریک یا جوش شیرین استفاده شد، در طول فرآیند انباشت از همزن مغناطیسی استفاده شد. شکل (۴–۱۲) نمودار تغییرات جریان بر حسب زمان در طی فرآیند رشد نانوسیمهای CoSn تحت ولتاژ V ۱– را نشان میدهد. همان طور که ملاحظه می شود، ارتباط روشنی بین جریان عبوری و مراحل مختلف رشد نانوسیمها وجود دارد.



تغییرات جریان در ابتدای شروع انباشت تقریبا یکنواخت است، زیرا در این مرحله فاصله ته حفرههای قالب آلومینا تا سطح آن زیاد بوده و در این مرحله انباشت توسط یونها به سختی انجام می شود. دلیل کم بودن بار عبوری در ابتدای انباشت به خاطر طول حفرههای قالب متخلخل و مقاومت الکتریکی بالای آن است. اما با گذشت زمان و کمتر شدن فاصله ته حفرهها تا سطح آن جریان انباشت افزایش ناگهانی از خود نشان داده و رفتار یکنواختی قبلی را دچار تغییر می کند. این مرحله مربوط به پر شدن حفرهها و رسیدن نانوسیمها به سطح قالب است. با گذشت زمان به دلیل شکل (۴–۱۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) از نانوسیمهای CoSn رشد یافته شده در قالب آلومینا آندی را نشان میدهد که با استفاده از الکترولیتی حاوی سولفات کبالت و قلع در تکنیک CHC تحت ولتاژ ۱- در دمای 2° ۶۰ تهیه شدند.



شکل۴-۱۳: تصویر FESEM نانوسیمهای CoSn رشد یافته شده در قالب آلومینا آندی تحت ولتاژ V ۱- .

طول و قطر نانوسیمهای رشد یافته با طول و قطر حفرههای ایجاد شده به روش آندایز، ارتباط مستقیمی دارد. همان طور که در تصویر SEM ثبت شده از نانوسیمها دیده می شود قطر نانوسیمها نیمها نسبتا یکنواخت بوده و آنها به صورت پیوسته و موازی هم رشد کردهاند. قطر نانوسیمها تقریبا برابر ۳۵۸۳ است. شکل (۴–۱۴) تصویر SEM از سطح مقطع نانوسیمها را نشان می دهد. بر اساس این تصویر، طول نانوسیمهای رشد یافته شده حدود ۲٫۰۰۰ بر آورد شد.



شکل۴–۱۴: تصویر FESEM از سطح مقطع نانوسیم های انباشت شده در قالب آلومینا.

در ادامه این کار، جداسازی نانوسیمهای CoSn از قالب آلومینا به روش شیمیایی صورت گرفت. همان طور که در بخش قبل اشاره شد، برای این کار از محلول اشباع شده سولفات مس به همراه اسید کلریدریک استفاده کردیم، به این ترتیب که محلول اشباع شده مس با اسید کلریدریک به نسبت ۴ به ۱ ترکیب و با استفاده از آب مقطر دو بار یونیزه شده رقیق گردید. شکل (۴–۱۵) تصویر SEM نانوسیمهای CoSn جداسازی شده از قالب اکسید آلومینیوم را نشان میدهد.



شکل۴–۱۵: تصویر FESEM نانوسیمهای CoSn جدا شده از قالب آلومینا آندی با استفاده از سولفات مس اشباع شده و اسید کلریدریک.

۴-۷- انباشت نانوسیمهای آلیاژی کبالت قلع با غلظتهای الکترولیت مختلف

بعد از نازک سازی لایه سدی و آماده کردن قالبها، اقدام به رشد نانوسیمهای کبالت قلع با غلظتهای متفاوت الکترولیت کردیم. در این پژوهش نانوسیمهای آلیاژی کبالت قلع با سه غلظت متفاوت الکترولیت به این ترتیب که، غلظت عنصر مغناطیسی کبالت را کهش و غلظت عنصر غیر مغناطیسی قلع را افزایش دادیم، تهیه شدند. جدول (۴–۳) جرم مورد نیاز از سولفاتهای کبالت و قلع را برای تهیه ۱۰۰ mL محلول الکترولیت با غلظتهای متفاوت نشان میدهد.

| شماره | نوع | مقدار گرم سولفات کبالت | مقدار گرم سولفات قلع | مقدار گرم سدیم | مقدار گرم سولفات |
|-------|-----------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------|
| نمونه | محلول | مورد نياز | مورد نياز | گلوکونات مورد نیاز | سديم مور د نياز |
| ١ | سولفات كبالت M ٠/٢ | | | | |
| | سولفات قلع ۰/۰۱ M | ۵/۶ | ۰/۲ ۱ | 4/38 | ۲/۸۴ |
| ٢ | سولفات كبالت M ۰/۱۵ M | | | | |
| | سولفات قلع ۰/۰۲ M | 4/21 | •/4٣ | 4/38 | ۲/۸۴ |
| ٣ | سولفات كبالت V/۱ M | | | | |
| | سولفات قلع ۰/۰۳ M | ۲/۸۱ | • /84 | 4/38 | ۲/۸۴ |

جدول۴-۳: جرم مورد نیاز برای تهیه ۱۰۰ mL محلول الکترولیت با غلظت های مختلف از سولفات کبالت و قلع.

در ادامه، نتایج مربوط به بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی نانوسیمها ارائه شده است.

۸-۴– نتایج آنالیز عنصری XRF نانوسیمهای CoSn

با استفاده از دادههای اندازه گیریهای XRF، ساختار شیمیایی نانوسیمهای کبالت قلع مورد بررسی قرار گرفت. درصد اتمی کبالت قلع موجود در نانوسیمهای سنتز شده با غلظتهای الکترولیت مختلف در جدول (۴–۴) گزارش شده است.

| - | | - | · · · | - 1 - 3 | -, , | • |
|-------|---------|--------------|---------|---------|---------|---------|
| شماره | فراوانی | فراواني | فراواني | فراواني | فراواني | فراواني |
| نمونه | Al | Co | Sn | S | Si | Mn |
| | (/.) | (/.) | (/.) | (/.) | (/.) | (/.) |
| ١ | ۸۲/۰ ۱ | ٨/•٨ | 4/14 | ١/٨٩ | ۰ /٣ | •/٩ |
| ٢ | ۸۲/۶۲ | <i>۶</i> /۹۷ | ۵/۲۶ | ۲/•۶ | ۰ /۳ ۱ | ۰/۵۹ |
| ٣ | 84/41 | ۴/۷۶ | ۶/۰۵ | ١/٢ | ۰/۳۷ | • 88 |

جدول۴-۴: آنالیز عنصری نانوسیم های تهیه شده در غلظت های ذکر شده در جدول۴-۳.

فراوانی زیاد عنصر آلومینیوم به خاطر وجود قالب متخلخل آلومینیوم است. وجود درصد کمی از عناصر S، Mn و S میتواند بدلیل ناخالصیهای موجود در مواد اولیه مورد استفاده باشد، همچنین وجود عناصر کبالت و قلع در آنالیز عنصری میتواند دلالت بر تشکیل نانوسیمهای آلیاژی کبالت قلع باشد. با استفاده از درصدهای اتمی بدست آمده میتوان درصد کبالت و قلع موجود در نانوسیمها را بدست آورد، که با توجه به غلظت محلول و آنالیز عنصری، ترکیب آلیاژی نانوسیم ها در جدول (۴–۵)

| شماره | نوع محلول | ترکیب آلیاژی |
|-------|----------------------|--|
| نمونه | | |
| ١ | سولفات کبالت M ۲/۲ | $Co_{sr}Sn_{ry}$ |
| | سولفات قلع ۰/۰۱ M | |
| ٢ | سولفات كبالت M ۱۵/۱۵ | $Co_{\rm av}Sn_{ m Fr}$ |
| | سولفات قلع ۰/۰۲ M | |
| ٣ | سولفات كبالت M ۰/۱ | $Co_{\mathfrak{r}\mathfrak{r}}Sn_{\mathfrak{d}\mathfrak{r}}$ |
| | سولفات قلع ۰/۰۳ M | |
| | | |

جدول۴–۵: ترکیب آلیاژی بهدست آمده از آنالیز عنصری نانوسیمها

نتایج بدست آمده از آنالیز عنصری نانوسیمها (XRF) نشان میدهد که در نمونه ۱ درصد اتمهای کبالت و قلع موجود در نانوسیمها به ترتیب برابر ۶۳ و ۳۷ و در نمونه ۲ ، ۵۷ و ۴۳ و همچنین برای نمونه ۳ ، ۴۴ و ۵۶ میباشد (جدول۴–۵). این نتایج نشان میدهد که با افزایش یونهای قلع در محلول الکترولیت درصد قلع موجود در نانوسیمها نیز افزایش یافته است. همچنین با کاهش یونهای کبالت در محلول الکترولیت، درصد کبالت موجود در نانوسیمها نیز کاهش داشته است. نجفی و همکارانش در سال ۲۰۱۴ میلادی، درصد اتمی کبالت قلع در نمونه الکتروانباشت شده بر حسب غلظت یونی آنها در الکترولیت الکتروانباشت را برای نانوسیمهای آلیاژی کبالت قلع بررسی کردند[۱۸]. در آن کار آنها مجموع یونهای کبالت و قلع در غلظته ای یونی مختلف کبالت را (۱مولار) ثابت نگه داشتند، یعنی با کاهش غلظت مولی کبالت در الکترولیت، غلظت مولی قلع افزایش یافته است. درصد اتمهای قلع در نمونه الکتروانباشت شده از درصد یونی آن در الکترولیت الکتروانباشت بیشتر بدست آمد. همچنین درصد اتمهای کبالت در نمونه الکتروانباشت شده از درصد یونی آن در الکتروانباشت شده از درصد یونی آن همای الکتروانباشت شده از درصد در مونه الکتروانباشت شده از درصد یونی آن در الکترولیت مولی آن در الکتروانباشت شده از درصد در مونه الکتروانباشت شده از درصد یونی آن در الکترولیت در معین از درصد اتمهای معناطیسی کبالت ربط داده شد که با نتایج این پژوهش مطابقت دارد.

۴–۹– مطالعه خواص ساختاری نانوسیمهای CoSn سنتز شده

خواص ساختاری نمونهها از طریق مطالعه الگوی پراش پرتو ایکس(XRD) بررسی گردید. از دادههای این اندازه گیریها، اندازه بلور کها، فاصله بین صفحات و نوع ساختار نمونهها تعیین شدند.

۴–۹–۱– مطالعه خواص ساختاری نانوسیمهای CoSn رشد داده شده با محلول الکترولیت سولفات کبالت M ۲/۲ و سولفات قلع ۰/۰۱۱ (نمونه شماره ۱: Co_{۶r}Sn_{۳۷})

به منظور بررسی خواص ساختاری نمونه شماره ۱ که با توجه به آنالیز عنصری فرمول شیمیایی آن به صورت Co_{۶r}Sn_{rv} بدست آمد، طیف پراش پرتو ایکس آن اندازه گیری شد. نتیجه این اندازه گیری در شکل (۴–۱۶) نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می شود فقط قلهی (۲۰۱) مربوط به تشکیل آلیاژ CoSn در موقعیت ^{° ۲}۰۲۴ ۲۰۹۲ ظاهر شده است که این مطابقت خوبی با کارت استاندارد ۰۵۵۹–۰۰۰۲۰۰ مربوط به تشکیل فاز هگزاگونال نانوسیمهای آلیاژی کبالت قلع با ثابتهای شبکه b=۵/۲۷ ، a=۵/۲۷ و c=۴/۲۵ دارد. این راستا به عنوان راستای ترجیحی رشد نانوسیمهای آلیاژی کبالت قلع شناخته شد.



M شکل ۴–۱۶: الگوی XRD نانوسیمهای رشد داده شده با محلول الکترولیت سولفات کبالت M ۲/۲ و سولفات قلع XRD ($Co_{sr}Sn_{rv}$) ۰/۰ ۱).

این جهت ترجیحی رشد اساسا وابسته به محدودیت هندسی نانوحفره ا بوده که در توافق خوبی با نتایج بدست آمده در گزارشهای دیگران است[۱۹٬۲۳].

قلهی قوی دیگری نیز در طیف XRD در موقعیت زاویهای ° ۶۴/۹۹=۲۵ مشاهده میشود که مربوط به زیرلایه آلومینیومی میباشد. در طیف XRD قلهی ضعیف دیگری نیز وجود دارد که به عنصر کبالت مربوط میباشد. در پراش پرتو X، پهن شدن قلهها با کاهش اندازه بلورکهای آن وابسته است که به رابطه شرر معروف است. با استفاده از نظریه های وابسته به ساختار بلوری لایه ها می توان به اطلاعات مهمی از جمله فاصله بین صفحات بلوری (رابطه ۳–۳)، ابعاد بلورک ها (رابطه ۳–۶) پی برد. نتایج محاسبه شده برای این نمونه در جدول (۴–۶) گزارش شده که اندازه بلورک بدست آمده برای این نمونه nm ۲۷ است.

| نمونه | فاصله بین صفحات d (Å) | اندازه بلورک D(nm) |
|------------------------|--------------------------|-----------------------|
| $Co_{ m sr}Sn_{ m ry}$ | ۲/• ۱ ۱ | ۲۷ |

جدول۴-۶: نتایج تحلیل دادههای XRD نمونه ساخته شده برای جهت ترجیحی(۲۰۱).

۴-۹-۲- مطالعه خواص ساختاری نانوسیمهای CoSn رشد داده شده با محلول الکترولیت سولفات کبالت M ۰/۱۵ و سولفات قلع ۰/۰۲ (نمونه شماره ۲: Co_{av}Sn_{۲۳})

شکل (۴–۱۷) تصویر الگوی پراش پرتو ایکس نمونه شماره ۲ که بر اساس آنالیز عنصری فرمول شیمیایی آن ۲۰۳، Co_{۵۷}Sn_{۲۳} بدست آمد را نشان میدهد. همان طور که در شکل مشاهده می شود، دو قلهی (۲۰۱) و (۲۲۰) در موقعیتهای زاویهای ۴۵/۰۷=۲۹ و ۲۹/۲۲=۲۹ مربوط به تشکیل آلیاژ CoSn ظاهر شدهاند. هر دو قله مربوط به تشکیل فاز هگزاگونال نانوسیمهای آلیاژی کبالت قلع می باشند. وجود قلههای (۲۰۱) و (۲۰۲) در این نمونه به این معنی است که نانوسیمها دارای صفحات موازی (۲۰۱) و (۲۰۱) هستند که در امتداد محور طولی نانوسیمها رشد کردهاند. قلهی قوی دیگر مشاهده شده در موقعیت زاویهای [°]



M شکل ۴–۱۷: الگوی XRD نانوسیمهای رشد داده شده با محلول الکترولیت سولفات کبالت M نانوسیمهای رشد داده شده با محلول الکترولیت سولفات کبالت XRD $(co_{av}Sn_{rr})$./۰۲

اندازه بلورک بدست آمده برای این نمونه برای قله (۲۰۱) ۲۵ میباشد که در جدول (۴-۷) گزارش شده است. مقدار محاسبه شده فاصله صفحات بلوری برای این نمونه نیز در این جدول آمده است.

| نمونه | فاصله بین صفحات (۵) d | اندازه بلورک D(nm) |
|------------------|--------------------------|-----------------------|
| | u (A) | D(IIII) |
| $Co_{av}Sn_{rr}$ | ۲/۰۰۹ | ۲۱ |
| | | |

جدول۴-۷: نتایج تحلیل دادههای XRD نمونه ساخته شده(Co_{۵۷}Sn_{۴۳}) برای قله (۲۰۱).

۴–۹–۳– مطالعه خواص ساختاری نانوسیمهای CoSn رشد داده شده با محلول الکترولیـت سولفات کبالت ۱۸/۱۰ و سولفات قلع ۰/۰۳ (نمونه شماره ۳: Co_{۲۲}Sn_{۵۶})

الگوی پراش پرتو ایکس نانوسیمهای آلیاژی کبالت قلع رشد داده شده با محلول الکترولیت سولفات کبالت ۰/۱ M و سولفات قلع ۰/۱۳ (۲۰۶^۰ Co_{۴۴}Sn_{۵۶}) در شکل (۴–۱۸) گزارش شده است.



.($Co_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}}Sn_{\mathfrak{d}\mathfrak{f}}$) •/• ۳ M قلع



شکل۴-۱۹: الگوی پراش اشعه ایکس هر سه نمونه با غلظتهای متفاوت.

همچنین مقایسه پارامترهای بلوری بدست آمده برای این سه نمونه که در جدول (۴–۸) آمده است، نشان میدهد با افزایش درصد اتمی عنصر غیرمغناطیسی قلع، اگر چه فاصله بین صفحات بلوری با تقریب خوبی با یکدیگر قابل مقایسه است اما ابعاد بلورکها حدود ۲۲٪ کاهش یافته است.

| .09000 | | | | | | |
|--------|--|-----------|--------------|--|--|--|
| شماره | | فاصله بين | اندازه بلورک | | | |
| نمونه | فرمول شيميايي | صفحات | D(nm) | | | |
| | | d (Å) | | | | |
| ١ | $\mathrm{Co}_{\mathrm{Fr}}\mathrm{Sn}_{\mathrm{rv}}$ | ۲/• ۱ ۱ | ۲۷ | | | |
| ٢ | $\mathrm{Co}_{\mathrm{dv}}\mathrm{Sn}_{\mathrm{fr}}$ | ۲/۰۰۹ | 71 | | | |
| ٣ | $Co_{rt}Sn_{as}$ | _ | - | | | |

جدول۴–۸: نتایج بدست آمده از پراش پرتو ایکس نانو سیم های ساخته شده از محلول با غلظت متفاوت.
نتایج بدست آمده برای خواص ساختار بلوری نانوسیمها مربوط به اثر اضافه کردن عناصر غیرمغناطیسی به عناصر مغناطیسی با نتایج گزارش شده توسط گروه ژو و همکارانش همخوانی دارد (بخش ۱-۶-۶)[۲۳]. با این تفاوت که در این تحقیق عنصر غیرمغناطیسی قلع و در کار آنها عنصر غیرمغناطیسی روی به عنصر مغناطیسی کبالت اضافه شده است. در کار آنها ساختار بلوری، با اضافه کردن روی، از fcc به آمورف تغییر مییابد، ولی در کار ما با اضافه کردن قلع ساختار از شش گوشی به آمورف تغییر مییابد. همچنین در کاری دیگر، نجفی و همکاران بعد از اضافه کردن عنصر غیرمغناطیسی قلع به عنصر مغناطیسی کبالت گزارش کردند که ساختار بلوری آمورف بدست میآید، این در حالی است که برای نانوسیمهای کبالت ساختار بلوری fcc را گزارش کرده بودند[۱۸].

۴–۱۰– بررسی عملیات بازپخت بر خواص نانوسیمهای آلیاژی کبالت قلع

از آنجا که گزارشات منتشر شده حاکی از تاثیر عملیات بازپخت بر تغییر خواص نانوسیمهای آلیاژی میباشد[۱۲،۱۹،۲۲] به همین منظور ما نیز در این کار پس از سنتز نانوسیمهای CoSn اقدام به بازپخت نمونهها در دمای ۲۰۰۵ به مدت زمان min ۳۰ در حضور گاز آرگون نمودیم. در ادامه نتایج مربوط به خواص ساختاری و مغناطیسی این نمونهها ارائه شده است.

۴–۱۰–۱۰ مطالعهی خواص ساختاری نانوسیمهای ساخته شـده بعـد از عملیـات بازپخت

الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونههای ۱ و ۳(که قبل از عملیات بازپخت آمورف است) قبل و بعد از بازپخت نمونهها در دمای C^o ۵۰۰ در شکلهای (۴–۲۰) و (۴–۲۱) آمده است. الگوی پراش پرتو ایکس نشان میدهد که نمونهی ۱(سولفات کبالت M ۲/۰ و سولفات قلع M ۰/۰۱) قبل و بعد از بازپخت دارای ساختار شش گوشی بوده و در اثر عملیات بازپخت تغییر محسوسی در ساختار بلوری آن ایجاد نشده است. هر دو نمونه بدون بازپخت و بازپخت شده فقط دارای یک قلـه ناشـی از پـراش از صفحات (۲۰۱) مربوط به تشکیل ساختار شش گوشی آلیاژ CoSn میباشـند. قلـه پـراش مربـوط بـه تشکیل فاز ثانویه Al_rO_r در هر دو نمونه و در موقعیت زاویهای کاملا یکسانی در طیـف XRD هـر دو نمونه دیده می شود.



شکل۴–۲۰: الگوی پراش پرتو ایکس نمونهی ۱ قبل از بازپخت نمونه و بعد از بازپخت نمونه در دمای ℃ ۵۰۰ به مدت ۳۰ دقیقه.

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ۳ (سولفات کبالت M ۱۸ و سولفات قلع M ۰/۰۳) قبل و بعد از عملیات بازپخت در شکل (۴–۲۱) نشان میدهد که ساختار بلوری این نمونه، که قبل از عملیات بازپخت آمورف است، پس از عملیات بازپخت، به ساختار شش گوشی تبدیل شده است و یک قله ناشی از پراش از صفحات (۲۰۱) مربوط به تشکیل ساختار شش گوشی در الگوی پراش پرتو ایکس آن ظاهر شده است. بنابراین برای این نمونه عملیات بازپخت باعث بهبود کیفیت ساختاری شده است.



۵۰۰ °C شکل۴−۲۱: الگوی پراش پرتو ایکس نمونهی ۳ قبل از بازپخت نمونه و بعد از بازپخت نمونه در دمای C°

با استفاده از روابط مربوطه (رابطههای ۳–۳ و ۳–۶)، اندازه بلورکها و فاصله بین صفحات بلوری برای نمونهها پس از عملیات بازپخت محاسبه شدند. نتایج این محاسبات در جدول(۴–۹) آمده است. چنانچه در ستون دوم جدول آمده است، نتایج حاکی از آن است که با انجام عملیات بازپخت در نمونه شماره ۱، اندازه بلورکها حدود ۱۳٪ افزایش یافته، همچنین اندازه بلورک نمونه شماره ۳ که قبل از عملیات بازپخت آمورف بود به حدود اندازه بلورک نمونه شماره ۲ قبل از بازپخت(۲۱ mm) افزایش یافته است در حالی که فاصله بین صفحات با تقریب خوبی با یکدیگر قابل مقایسه هستند.

| شماره <i>نمونه</i> | فرمول شيميايى | فاصله بین صفحات d (Å) | اندازه بلورک D(nm) |
|-----------------------|--|--------------------------|-----------------------|
| ١ | CosrSnrv | 2/•14 | ۳۱ |
| ٣ | $\mathrm{Co}_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}}\mathrm{Sn}_{\mathrm{d}\mathfrak{f}}$ | ۲/۰۱۰ | ٢٣ |

جدول۴-۹: نتایج بدست آمده از پراش پرتو ایکس نانو سیم های ساخته شده بعد از عملیات بازپخت.

۴–۱۱– مطالعه خــواص مغناطیسـی نانوسـیمهای CoSn ســنتز شــده بـه روش الکتروانباشت

خواص مغناطیسی نانوسیمها از طریق اندازه گیری های حلقه پسماند نمونه ها در حضور میدان مغناطیسی اعمالی (عمود و موازی با محور نانوسیمها) با استفاده از مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی(VSM) بررسی گردید. از جمله اطلاعاتی که میتوان با اندازه گیری حلقه پسماند بدست آورد شامل، تعیین جهت محور آسان مغناطیسی نانوسیمها، اندازه گیری نیروی وادارندگی، مغناطش اشباع، نسبت مربعی(نسبت مغناطش پسماند به مغناطش اشباع) میباشد.

۴–۱۱–۱ تعیین محور آسان مغناطیسی نانوسیمهای آلی۔اژی رشـد داده شـده کبالت قلع

به لحاظ تجربی مغناطش تمایل دارد که در امتداد محورهای مشخص بلوری قرار گیرد. این اثر به عنوان ناهمسانگردی بلوری شناخته شده است. حضور ناهمسانگردی بلوری را می توان با اندازه گیری منحنی های مغناطش یک نمونه ی تک بلور مشخص کرد. میدان های متفاوتی جهت مغناطیده کردن نمونه از سمتی به سمت دیگر نیاز است. آرایش اتمها در مواد بلوری باعث می شود مغناطیس شدن در برخی جهات (محور آسان) از جهات دیگر (محور سخت) آسان تر باشد. محوری که مغناطیس شدن در برخی جهات (محور آسان) از جهات دیگر (محور سخت) آسان تر باشد. محوری که در امتداد آن مغناطش نمونه به آسانی به اشباع می رسد محور آسان و محوری که در امتداد آن مغناطش به سختی به اشباع می رسد محور سخت نامیده می شود. شکل (۴–۲۲) منحنی پسماند نمونه ۱ (سولفات کبالت M ۲/۰ و سولفات قلع M ۱۰/۰) برای حالتی که میدان خارجی موازی و عمود بر محور طولی نانوسیمها اعمال شده است را نشان می دهد، با توجه به ایین شکل مشاهده می شود که مغناطش اشباع در جهت عمود بر محور نانوسیمها به طور قابل توجهی بیشتر از مغناطش مغناطیسی نمونه در جهت موازی با محور نانوسیم میباشد. با توجه به نتایج بدست آمده از روی حلقههای پسماند این نمونه، در ادامه اندازه گیریهای مغناطیسی فقط در حالتی که میدان اعمالی در جهت موازی با محور نانوسیم بود، انجام شدند.



شکل۴-۲۲: حلقه پسماند نانوسیمهای آلیاژی کبالت قلع (نمونه۱)؛ در دو جهت موازی و عمود بر محور طولی نانوسیمها.

۲-۱۱-۴ بررسی نتایج حاصل از آنالیز حلقههای پسماند نانوسیمهای CoSn رشد داده با محلول الکترولیت سولفات کبالت ۲۸ ۲/۰ و سولفات قلع ۰/۰۱۸ (نمونه شماره ۱) تصویر حلقه پسماند این نمونه (CosrSnrv) از نانوسیمها در شکل(۴-۲۳) نشان داده شده است.



شکل۴-۲۳: حلقه پسماند مغناطیسی نانوسیمهای CoSn رشد داده شده با محلول الکترولیت سولفات کبالت M ۰/۲ و سولفات قلع ۸ ۰/۱ (نمونه شماره ۱) با میدان اعمالی در جهت موازی با محور نانوسیم.

با توجه به حلقه پسماند اندازه گیری شده میدان وادارندگی و مغناطش اشباع برای نمونه شماره ۱ به ترتیب برابر Oe و mu <u>cm²</u> ۳ ۲/۶۵ بدست آمد. همچنین نسبت مربعی که به صورت شماره ۱ به ترتیب برابر Oe ترm² و ترm² معناطش اشباع تعریف میشود، برای این نمونه برابر مقدار ۲/۱ بدست آمد. نسبت مغناطش پسماند به مغناطش اشباع تعریف میشود، برای این نمونه برابر مقدار ۲/۱ بدست آمد. نتایج بدست آمده حاکی از این است که نمونه ساخته شده در دمای اتاق فرومغناطیس بوده و رفتار مغناطیسی نرم از خود نشان میده در مضانی و همکاران [۱۹] در سال ۲۰۱۴ میلادی مقدار مغناطیسی نرم از خود نشان میدهد. رمضانی و همکاران [۱۹] در سال ۲۰۱۴ میلادی مقدار وادارندگی را برای نانوسیمهای آلیاژی ۲۰۰٫۷۸۲ مید در مضانی و همکاران [۱۹] در سال ۲۰۱۴ میلادی مقدار وادارندگی را برای نانوسیمهای آلیاژی ۲۰۰٫۷۸۲ میده در کار این گروه متفاوت با این کار و همچنین وادارندگی را برای نانوسیمهای آلیاژی ۲۰۱۰ میده در کار این گروه متفاوت با این کار و همچنین الوا می می محلول آن ها برابر ۲ و در این کار H الکترولیت به ۶/۴ رسانیده شد. همچنین به نظر می آید با الوازیش عنصر غیرمغناطیسی در نمونه مورد مطالعه ما به ۳۵/۰ مقدار وادارندگی به مقدار زیادی الوازیش ترجع کاهش یافته است.

۴–۱۱–۳– بررسی نتایج حاصل از آنالیز حلقههای پسماند نانوسـیمهای CoSn رشـد داده با محلول الکترولیت سولفات کبالت M ۱۵/۸ و سولفات قلع V/۰۲ M (نمونه ۲)



شکل(۴–۲۴) حلقه پسماند بدست آمده برای این نمونه (Co_{av}Sn_{fr}) را نشان میدهد.

شکل۴-۲۴: حلقه پسماند مغناطیسی نانوسیمهای CoSn رشد داده شده با محلول الکترولیت سولفات کبالت M ۰/۱۵ M و سولفات قلع V۰۲۲ با میدان اعمالی هم جهت با محور نانوسیم .

مقادیر بدست آمده برای مغناطش اشباع و میدان وادارندگی این نمونه به ترتیب $\frac{emu}{cm^2}$ و ۲/۴۴ و مقادیر بدست آمده برای مغناطش اشباع و میدان وادارندگی این نمونه به ترتیب ۲۶۱۰ و ۲۶۱۰ و ۲۶۱۰ و دست آمد که نشان ۲۶۱ Oe دهنده کاهش این مقادیر نسبت به مقادیر متناظر برای نمونه شماره ۱ می باشد.

۴-۱۱-۴- بررسی نتایج حاصل از آنالیز حلقههای پسماند نانوسیمهای CoSn رشد داده با محلول الکترولیت سولفات کبالت M ۱/۰ و سولفات قلع V/۰۳ M (نمونه شماره۳)

حلقهی پسماند اندازه گیری شده برای این نمونه در شکل (۴–۲۵) نشان داده شده است. منحنی حلقه پسماند این نمونه نشان میدهد که با افزایش درصد اتمی قلع در محلول الکترولیت، مغناطش اشباع و وادارندگی نسبت به دو نمونه قبلی دارای کاهش محسوسی میباشد.



۰/۱ M و سولفات قلع M ۰/۰۳ با میدان اعمالی هم جهت با محور نانوسیم.

با آنالیز حلقهی پسماند مقدار مغناطش اشباع برابر $\frac{emu}{cm^2}$ ۱/۲۷، وادارندگی برابر Oe و ۲۳۰ Oe نسبت مربعی برابر مغناطش اشباع، وادارندگی و نسبت مربعی برابر می برابر مغناطش اشباع، وادارندگی و نسبت مربعی بدست آمده برای نمونه شماره ۳ به طور محسوسی از دو نمونه دیگر کمتر است.

به منظور مشاهده بهتر و مقایسه، حلقههای پسماند مغناطیسی هر سه نمونه از نانوسیمهای آلیاژی ساخته شده در شکل(۴–۲۶) نشان داده شده است.



شکل۴–۲۶: حلقههای پسماند مغناطیسی نانوسیمهای CoSn رشد داده شده با محلول الکترولیت متفاوت با میدان اعمالی در جهت موازی با محور نانوسیمها.

تصاویر حلقههای پسماند هر سه نمونه نشان میدهد که با افزایش مقدار قلع در الکترولیت، مغناطش اشباع کاهش مییابد. کاهش مغناطش میتواند به دو علت باشد: دلیل اول میتواند وجود اختلاف طول احتمالی در نانوسیمهای سنتز شده باشد. یعنی افزایش قلع در محلول الکترولیت باعث گردیده که در مدت الکتروانباشت، احیای یونها داخل حفرههای قالب کمتر شده و در نتیجه نانوسیمها کوتاهتر شده باشند. دلیل دوم میتواند جایگزینی اتمهای غیرمغناطیسی قلع به جای اتمهای مغناطیسی کبالت باشد. این جایگزینی میتواند باعث کاهش مغناطش اشباع نانوسیمهای آلیاژی کبالت قلع و وادارندگی شده باشد. نتایج فلورسانس پرتو ایکس(XRF)، درستی عامل دوم را تایید میکند. نتایج این اندازه گیری نشان داد که اتمهای غیرمغناطیسی قلع جایگزین اتمهای مغناطیسی کبالت شدهاند. با افزایش بیشتر قلع در محلول الکترولیت این جایگزینی بیشتر شده و در نتیجه تحت تاثیر این تغییر مغناطش اشباع و وادارندگی و در نتیجه نسبت مربعی کاهش یافته است. مقادیر پارامترهای مغناطیسی بدست آمده از حلقههای پسماند هر سه نمونه ۱ و ۲ و ۳ در جدول (۴-۱۰) گزارش شده است.

| شماره | فرمول شيميايى | H _c | M _s | M _r | $S = \frac{M_r}{r}$ |
|-------|--|-------------------|------------------------|------------------------|---------------------|
| نمونه | | (O _e) | (emu/cm ²) | (emu/cm ²) | M_{s} |
| ١ | $Co_{sr}Sn_{ry}$ | ۳۰۳ | ۲/۶۵ | •/٢٧ | •/1 |
| ٢ | $Co_{\text{dy}}Sn_{\text{ft}}$ | 781 | 7/44 | •/14 | • • ۶ |
| ٣ | $Co_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}}Sn_{\mathfrak{d}\mathfrak{f}}$ | 77. | 1/77 | • • ۶ | •/•۵ |

جدول۴-۱۰: اندازه گیریهای مغناطیسی نانوسیمهای ساخته شده با غلظتهای متفاوت.

این نتایج با نتایج گروه رمضانی و همکارانش [۱۹] همخوانی دارد. رمضانی و همکارانش با بررسیهای مذکور گزارش کردند که برای نانوسیمهای CoSn سنتز شده به روش الکتروانباشت پالسی، افزایش زمان خاموشی سبب کاهش درصد اتمی کبالت می گردد که در پی آن کاهش وادارندگی و مغناطش اشباع اتفاق میافتد. در این کار نیز با کاهش غلظت کبالت در محلول الکترولیت درصد اتمی کبالت در نانوسیمها کاهش یافته و طی آن مغناطش اشباع و وادارندگی کاهش یافته

۴–۱۲ اثر بازپخت بر خواص مغناطیسی نانوسیمهای آلیاژی کبالت قلع

همان گونه که قبلا اشاره شد به منظور بررسی اثر بازپخت بر خواص مغناطیسی نانوسیمهای آلیاژی کبالت-قلع، نمونههای ۱ تا ۳ تهیه شده در دمای C° ۵۰۰ به مدت min ۳۰ بازپخت شدند و خواص مغناطیسی آنها پس از عملیات بازپخت نیز بررسی شد. M -۱۲-۱۴ اثر بازیخت بر خواص مغناطیسی نمونه شماره ۱ (سـولفات کبالـت ۲/۰ و سولفات قلع M ۰/۰۱)

شکل (۴–۲۷) منحنی حلقههای پسماند نمونه شماره ۱ را قبـل و بعـد از عملیـات بازپخـت را

نشان میدهد.



شکل۴-۲۷: منحنی حلقه پسماند نمونهی ۱ قبل از بازپخت و بعد از بازپخت نمونه در دمای ℃ ۵۰۰ به مدت ۳۰ دقیقه با میدان اعمالی در جهت موازی با محور نانوسیمها.

مقادیر بدست آمده برای مغناطش اشباع و میدان وادارندگی این نمونه بعد از عملیات بازپخت مقادیر بدست آمد. به ترتیب $\frac{emu}{cm^2}$ ۲/۳۸ و ۹۰۷ Oe بدست آمدند. همچنین نسبت مربعی مقادر ۲/۲۰ بدست آماد. میدان وادارندگی بعد از بازپخت برای این نمونه نسبت به نمونه بازپخت نشده حادود ۳ برابار افزایش داشته و همچنین نسبت مربعی از مقدار ۱/۱ قبل از بازپخت به مقدار ۲/۱۰ بعاد از بازپخت افزایش یافته است (بیش از ۲ برابر). M - ۱۲ - ۲ اثر باز پخت بر خواص مغناطیسی نمونه شــماره ۲ (سـولفات کبالـت M ۱۵/۰ و سولفات قلع M ۰/۱۵)

تصویر حلقه پسماند این نمونه از نانوسیمها قبل و بعد از عملیات بازپخت در شکل (۴–۲۸) نشان داده شده است.



شکل۴−۲۸: منحنی حلقه پسماند نمونهی ۲ قبل از بازپخت و بعد از بازپخت نمونه در دمای C° ۵۰۰ به مدت ۳۰ دقیقه با میدان اعمالی در جهت موازی با محور نانوسیمها.

با توجه به حلقه پسماند اندازه گیری شده میدان وادارندگی و مغناطش اشباع نمونه شماره ۲ به ترتیب برابر ۶۵۴ Oe و ۶۵۴ ۲/۰۲ بدست آمد. همچنین نسبت مربعی برابر مقدار ۰/۱۷ بدست آمـد که نشان دهنده کاهش این مقادیر نسبت به مقادیر نمونه شـماره ۱ میباشـد. وادارنـدگی ایـن نمونـه نسبت به نمونه شماره ۱ حدود ۲۸٪ کاهش داشته است. همچنین وادارندگی نمونه شماره ۲ بازپخـت شده نسبت به نمونه قبل از بازپخت حدود ۶۰٪ افزایش یافته است. M - ۱۲-۴ اثر باز پخت بر خواص مغناطیسی نمونه شــماره ۲ (سـولفات کبالـت M/۱۵ ۱۲-۴ و سولفات قلع M/۱۲)

حلقه پسماند برای این نمونه قبل و بعد از عملیات بازپخت در شکل (۴–۲۹) نشان داده شده است.



شکل۴-۲۹: منحنی حلقه پسماند نمونهی ۳ قبل از بازپخت و بعد از بازپخت نمونه در دمای ℃ ۵۰۰ به مدت ۳۰ دقیقه با میدان اعمالی در جهت موازی با محور نانوسیمها.

<u>emu</u> با آنالیز حلقهی پسماند مقدار مغناطش اشباع، وادارندگی و نسبت مربعی به ترتیب برابر $\frac{emu}{cm^2}$ با آنالیز حلقهی پسماند مقدار مغناطش اشباع، وادارندگی و نسبت مربعی به ترتیب برابر مدیگر ۱/۱۵ و ۸۵۵ و ۱/۱۵ بدست آمدند. مقادیر بدست آمده برای نمونه شماره ۳ از دو نمونه دیگر کمتر است. میدان وادارندگی بعد از بازپخت برای نمونه ۳ نیز از مقدار ۳۰ و ۳۰ قبل از بازپخت به مقدار ۳۰۵ مقدار ۳۰۵ و ۳۰۵ بعد از بازپخت به مقدار مغناط است. همچنین نسبت مربعی از مقدار ۰/۰۵ مقدار ۰/۰۵ قبل از بازپخت به مقدار ۱/۱۵ و ۳۰ قبل از بازپخت به مقدار ۱/۱۵ قبل از بازپخت به مقدار ۱/۱۵ قبل از بازپخت مقدار ۱/۱۵ و ۳۰ مقدار ۲۰۱۵ مقدار ۱/۱۵ قبل از بازپخت از مقدار ۱/۱۵ قبل از بازپخت به مقدار ۱/۱۵ قبل از بازپخت مقدار ۱/۱۵ قبل از بازپخت مقدار ۱/۱۵ مقدار ۱/۱۵ قبل از بازپخت مقدار ۱/۱۵ قبل از بازپخت مقدار ۳۰۵ قبل از بازپخت از مقدار ۳۰۵ قبل از بازپخت به مقدار ۱/۱۵ قبل از بازپخت افزایش یافته است (بیش از ۳ برابر).

شکل (۴-۳۰) منحنی حلقههای پسماند نمونههای شماره ۱ و ۲ و ۳ به منظور مقایسه بهتر پس از عملیات بازپخت را نشان میدهد.



از عمليات بازيخت.

تصاویر حلقههای پسماند نمونهها قبل و بعد از عملیات بازپخت نشان میدهد که میدان وادارندگی نمونههای بازپخت شده به میزان قابل توجهای افزایش یافته است. حداکثر میدان وادارندگی برای نمونه ۱ بازپخت شده بدست آمد که برابر Oe (حدود ۳ برابر نمونه قبل از بازپخت) است. نسبت مربعی برای نمونههای بازپخت شده افزایش یافته است به طوری که بیشترین مقدار نسبت مربعی برای نمونه ۱ برابر ۲۳/۰ بدست آمده، همچنین مقایسه تصاویر مغناطش اشباع نمونهها پس از عملیات بازپخت حاکی از کاهش این مقادیر نسبت به نمونههای بازپخت نشده میباشد. بیشترین کاهش در مغناطش اشباع پس از عملیات بازپخت مربوط به نمونه ۲ میباشد که حدود ۱۷٪ است. جدول (۴–۱۱) مقادیر میدان وادارندگی، مغناطش اشباع و نسبت مربعی بدست آمده برای هـر سه نمونه بازپخت شده گزارش شده است.

| | | | | • | |
|-----------------------|--|-------------------------------------|--|------------------------------|-----------------------|
| شماره <i>نمونه</i> | فرمول شیمیایی | H _c (O _e) | M _s (emu/cm ²) | Mr (emu/cm ²) | $S = \frac{M_r}{M_s}$ |
| ١ | $\mathrm{Co}_{\mathrm{Fr}}\mathrm{Sn}_{\mathrm{rv}}$ | ٩٠٧ | ۲/۳۸ | •/۵۵ | ۰/۲۳ |
| ٢ | $Co_{av}Sn_{rr}$ | 904 | ۲/•۲ | ۰/۳۵ | •/\Y |
| ٣ | $Co_{\mathfrak{f}\mathfrak{f}}Sn_{\mathfrak{d}\mathfrak{f}}$ | ۳۸۵ | 1/10 | •/1٧ | •/10 |

جدول۴–۱۱: اندازه گیریهای مغناطیسی نانوسیمهای ساخته شده با غلظتهای متفاوت بعد از عملیات بازپخت در دمای ^C۵ ۵۰۰ به مدت زمان ۳۰ دقیقه.

بهبود مقدار وادارندگی برای نمونههای بازپخت شده را میتوان به آزادسازی تنشهای درونی در ساختار بلوری نمونهها در اثر عملیات بازپخت نسبت داد. ناهمسانگردی تنشی به طور قابل ملاحظهای بعد از بازپخت در دمای ۲۰ ۵۰۰ در نمونهها افزایش یافته است که دلیل آن میتواند دمای نقطه ذوب خیلی پایین قلع (حدود ۲۰ ۲۳۲) باشد. بازپخت در دمای ۲۰ ۵۰۰ باعث ذوب قلع شده که این موضوع ممکن است باعث کاهش تنش داخلی در ساختار نمونهها گردیده و ناهمسانگردی تنشی به طور مشخصی بهبود یابد که این منجر به افزایش مقدار وادارندگی و بهبود خواص مغناطیسی نمونهها خواهد شد.

همچنین دلیل دیگری که برای نمونه ۳ ممکن است وجود داشته باشد آن است که خواص مغناطیسی در نانوسیمهای آلیاژی کبالت-قلع با رقابت بین ناهمسانگردی مغناطوبلوری و ناهمسانگردی شکلی تعیین میشود. در نمونه شماره ۳ وجود ساختار آمورف قبل از بازپخت به این معناست که ناهمسانگردی مغناطوبلوری در این نمونه وجود ندارد. اما با عملیات بازپخت و تشکیل ساختار بلوری هگزاگونال، ناهمسانگردی مغناطوبلوری را نیز برای این نمونه باید به حساب آورد. وجود تنها یک قله ناشی از پراش از صفحات (۲۰۱) به این معناست که جهت محور آسان مغناطوبلوری در راستای محور طولی نانوسیم است یعنی ناهمسانگردی مغناطوبلوری مغناطوبلوری تمایل دارد که بردار مغناطش خود به خودی نانوسیم را در جهت موازی با محور طولی آن قرار دهد. در این صورت ناهمسانگردی مغناطوبلوری و شکلی در یک جهت عمل کرده و خواص مغناطیسی در راستای محور طولی نانوسیمها بهبود مییابد.

نجفی و همکاران [۱۸] عملیات بازپخت در دمای ۵° ۵۷۵ را بر خواص مغناطیسی نانوسیمهای آلیاژی Co_{1-x}Sn_x بررسی کردند و با بررسیهای مذکور گزارش کردند که مقدار وادارندگی نمونههای بازپخت شده به میزان قابل توجهای افزایش مییابد و برای نمونه *Co*₀₉₃S*n*₀₀₇ مقدار وادارندگی از مقدار میکند(حدود ۶۱ مقدار میکند(حدود ۹۱ درصد). در این کار نیز مقدار وادارندگی نمونههای بازپخت شده به میزان قابل توجهای افزایش یافته است و برای نمونه *Co*₆₃S*n*₃₇ از مقدار میکند(صدو از بازپخت شده به میزان قابل توجهای افزایش یافته درصد). در این کار نیز مقدار وادارندگی نمونههای بازپخت شده به میزان قابل توجهای افزایش یافته درصد). در این کار نیز مقدار وادارندگی نمونههای بازپخت شده به میزان قابل توجهای افزایش یافته درصد). در این کار نیز مقدار وادارندگی نمونههای بازپخت شده به میزان قابل توجهای افزایش یافته درصد). در این مونه توجهای افزایش در این توجهای از بازپخت به مقدار می ۲۰۷ بعد از بازپخت در است و برای نمونه در ۵۶³

نتيجهگيرى

در این پایاننامه به مطالعه مورفولوژی قالبها، خواص ساختاری و مغناطیسی نانوسیمهای آلیاژی کبالت-قلع ساخته شده به روش الکتروانباشت مستقیم پرداخته شده است. در این تحقیق تاثیر کمیتهای گوناگون شامل اثر تغییر غلظت محلول (مولاریته) و اثر بازپخت بر خواص ساختاری و مغناطیسی نانوسیمهای آلیاژی کبالت-قلع مورد بررسی قرار گرفتند.

در مرحلهی اول ساخت قالبهای متخلخل آلومینا با استفاده از روش آندایز چند مرحلهای به کمک محلولهای اسیدی صورت گرفت. آندایز در دمای ۲۵ ۲۷ ، ولتاژ ۷ ۲۵ و به مدت زمان ۳/۵ ساعت در محلول اسید سولفوریک انجام شد. مطالعات مورفولوژی سطح قالب متخلخل نشان داد که حفرههایی با اندازه قطر حدود nm ۵۰ و فاصله بین حفرهای nm ۳۷/۵ در سطح تشکیل شدهاند. مرحله دوم ساخت نانوسیمهای آلیاژی کبالت-قلع با استفاده از روش الکتروانباشت مستقیم صورت گرفت. به این ترتیب که ضخامت لایه اکسیدی ایجاد شده در مرحله آندایز به کمک اسید فسفریک و کاهش ولتاژ آندایز در مرحله آخر آندایز، کاهش یافت. برای انباشت نانوسیمها از محلول حاوی سولفات کبالت و سولفات قلع و دو احیا کننده به نام سدیم گلوکونات و سدیم سولفات استفاده شد.

در بررسی اثر مولاریته، نمونههایی با غلظت (M ۲/۱ سولفات کبالت و M ۰/۱ سولفات قلع)، (M ۵/۱ سولفات کبالت و M ۲/۱ سولفات قلع) و (M ۱/۱ سولفات کبالت و M ۲/۱ سولفات قلع) در دمای ۲۰۰۵ با ولتاژ ۱ – به روش الکتروانباشت ساخته شدند. الگوی پراش پرتو ایکس این نمونهها بیانگر این است که با افزایش درصد اتمی قلع در نانوسیمها (بر اساس آنالیز عنصری XRF)، ساختار بلوری از ساختار هگزاگونال در نمونههای ۱ و ۲ به ساختار آمورف در نمونه ۳ که درصد اتمی قلع در آن ۵۶ درصد است، تغییر فاز میدهد. با ظهور ساختار آمورف به دلیل اینکه مواد آمورف ناهمسانگردی مغناطوبلوری ضعیفی دارند، میتوان از اثر ناهمسانگردی مغناطوبلوری، صرفه نظر کرد. پس می توان انتظار داشت که در این مورد ظهور ساختار آمورف خواص مغناطیسی را بهبود ببخشد. اما به دلیل جایگزین شدن اتمهای غیرمغناطیسی قلع به جای اتمهای مغناطیسی کبالت، مغناطش اشباع کاهش می یابد. نتایج مغناطیسی هم حاکی از آن است که با افزایش مقدار قلع در الکترولیت، مغناطش اشباع و میدان وادارندگی کاهش می یابد.

به منظور بهبود خواص مغناطیسی عملیات بازپخت نمونهها در دمای ² ۵۰۰ و در حضور گاز آرگون به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد که طی آن میدان وادارندگی و نسبت مربعی افزایش یافت. به طور کلی خواص مغناطیسی در نانوسیمهای آلیاژی کبالت-قلع با رقابت بین ناهمسانگردی مغناطوبلوری، شکلی و تنشی تعیین میشود. الگوی پراش پرتو ایکس نشان داد نمونه شماره ۱ (سولفات کبالت میار) و سولفات قلع ۲۰/۱۸ قبل و بعد از بازپخت دارای ساختار هگزاگونال میباشد و در اثر عملیات بازپخت ساختار آن تغییر نمی کند ولی مقدار وادارندگی آن به میزان قابل توجهی زیباد میشود. بهبود مقدار وادارندگی این نمونه را میتوان به آزادسازی تنش درونی در هنگام عملیات بازپخت نسبت داد. همچنین نتایج پراش پرتو ایکس نمونه شماره ۳ (سولفات کبالت ۲ می میشود. بهبود مقدار وادارندگی این نمونه را میتوان به آزادسازی تنش درونی در هنگام عملیات بازپخت نسبت داد. همچنین نتایج پراش پرتو ایکس نمونه شماره ۳ (سولفات کبالت ۲ ۱/۰ و سولفات قلع ۲۰/۱۸) نشان داد که عملیات بازپخت در دمای ² ۵۰۰ باعث میشود که ساختار آن که جهت محور آسان مغناطوبلوری در راستای محور طولی نانوسیم است و باعث میشود که ناهمسانگردی مغناطوبلوری در راستای محور طولی نانوسیم است و باعث میشود که ناهمسانگردی مغناطوبلوری در راستای محور طولی سیم قرار گیرد و ناهمسانگردی شکلی را تقویت کند. این عامل باعث میشود که خواص مغناطیسی بعد از بازپخت افزایش باید.

به طور کلی، از بررسیهای مذکور این نتیجه حاصل شد که کاهش غلظت کبالت و افزایش غلظت قلع محلول الکترولیت سبب کاهش درصد اتمی کبالت و افزایش درصد اتمی قلع در نانوسیمها می گردد که در پی آن با افزایش مقدار قلع در الکترولیت، مغناطش اشباع و میدان وادارندگی کاهش می یابد. عملیات بازپخت نیز سبب تغییر خواص مغناطیسی نانوسیمها گردید به گونهای که میدان وادارندگی و نسبت مربعی به طور محسوسی افزایش می یابد.

[1] Sheng, P., & Tang, Z. (Eds.). (2003). Nano Science and Technology: Novel Structures and Phenomena. CRC Press.

[۲] صفری فیروزآبادی ز، (۱۳۹۱)، پایاننامه ارشد، "تغییر خواص ساختاری و مغناطیسی نانوسیمهای آلیاژی CoSn با تغییر درصد Sn و فرایند تابکاری با استفاده از روش الکترونهشت پالسی"، پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان.

[4] Butler, R. F., & Butler, R. F. (1992). *Paleomagnetism: magnetic domains to geologic terranes* (Vol. 319). Boston: Blackwell Scientific Publications.

[5] S.O. Pillai. (2003) "Solid State Physics" New Age International limited.

[6] Cresti, A., Farchioni, R., Grosso, G., & Parravicini, G. P. (2003). Keldysh-Green function formalism for current profiles in mesoscopic systems. *Physical Review B*, 68(7), 075306.

[7] Blundell, S. (2001). Magnetism in condensed matter. Oxford Univ. Press

[۸] ماهنامه فناوری نانو، سال یازدهم اردیبهشت ۹۱، شماره ۲، صفحه ۱۷۵.

[10] Coey, J. M. (2010). *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge University Press.

[11] Chikazumi, S., & Graham, C. D. (2009). *Physics of Ferromagnetism 2e* (No. 94).Oxford University Press on Demand.

[13] Cullity B.D. and Graham C.D. (**2009**) "Introduction to magnetic materials" New Jersey: Published by John Wiley & Sons, Inc.

[14] Xiang, C., Thompson, M. A., Yang, F., Menke, E. J., Yang, L. M. C., & Penner, R.
M. (2008). Lithographically patterned nanowire electrodeposition.*physica status solidi* (*c*), 5(11), 3503-3505.

[15] Cohen-Karni, T., Timko, B. P., Weiss, L. E., & Lieber, C. M. (2009). Flexible electrical recording from cells using nanowire transistor arrays. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(18), 7309-7313.

[16] Liu, W., Liu, Y., Skomski, R., & Sellmyer, D. J. (**2006**). Nanostructured exchangecoupled magnets. In *Handbook of advanced magnetic materials* (**pp. 182-266**). Springer US.

[17] Cagnon, L. Y. Dahmane, J. Voiron, S. Pairis, M. Bacia, L. Ortega, N. Benbrahim, and A. Kadri, (2007) "Journal of Magnetism and Magnetic Materials" **310**, **24-28**.

[18] Najafi, M., Rafati, A. A., Fart, M. K., & Zare, A. (2014). Effect of the pH and electrodeposition frequency on magnetic properties of binary Co 1-x Sn x nanowire arrays. *Journal of Materials Research*, 29(02), 190-196.

[19] Ramazani, A., Almasi-Kashi, M., & Safari, Z. (**2014**). The effect of off-time and annealing on the magnetic behavior of Co x Sn 1– x alloy nanowires. *Journal of Alloys and Compounds*, **609**, **206-210**.

[20] Kröll, M. (2002). wj Blau, D. Grandjean, RE Benfield, F. Luis, PM Paulis, LJ de Jongh. *J. Magn. Magn. Mater*, 249, 241.

[21] Han, X., Liu, Q., Wang, J., Li, S., Ren, Y., Liu, R., & Li, F. (**2009**). Influence of crystal orientation on magnetic properties of hcp Co nanowire arrays. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **42**(**9**), **095005**.

[22] Qin, D. H., Cao, L., Sun, Q. Y., Huang, Y., & Li, H. L. (2002). Fine magnetic properties obtained in FeCo alloy nanowire arrays. *Chemical Physics Letters*, 358(5), 484-488.

[23] Xu, Y., Fu, J. L., Gao, D. Q., & Xue, D. S. (2010). The fabrication and characteristic properties of amorphous Co 1– x Zn x alloy nanowire arrays. *Journal of Alloys and Compounds*, 495(2), 450-452.

[24] Chaure, N. B., & Coey, J. M. D. (2006). Fabrication and characterization of electrodeposited Co 1– xCrx nanowires. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 303(1), 232-236.

[25] Bhushan, B., Cichomski, M., Hoque, E., DeRose, J. A., Hoffmann, P., & Mathieu,
H. J. (2006). Nanotribological characterization of perfluoroalkylphosphonate selfassembled monolayers deposited on aluminum-coated silicon substrates. *Microsystem Technologies*, 12(6), 588-596.

[26] Hernández-Vélez, M. (2006). Nanowires and 1D arrays fabrication: An overview. *Thin solid films*, 495(1), 51-63.

[27] Masuda, H., & Fukuda, K. (1995). Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, 268(5216), 1466-1468.

[28] Masuda, H., Yamada, H., Satoh, M., Asoh, H., Nakao, M., & Tamamura, T. (1997). Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina. *Applied Physics Letters*, 71(19), 2770-2772.

[29] Wernick, S., Pinner, R., & Sheasby, P. G. (**1987**). The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and Its Alloys. Vol. 1 and 2. *ASM INTERNATIONAL*, *1987*, **1264**.

[30] Eftekhari, A. (2008) "Nanostructured Materials in Electrochemistry", 1st Edition,USA: WILEYVCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[31] Lee, W., Ji, R., Gösele, U., & Nielsch, K. (2006). Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. *Nature materials*, 5(9), 741-747.

[32] Li, A. P., Müller, F., Birner, A., Nielsch, K., & Gösele, U. (**1999**). Polycrystalline nanopore arrays with hexagonal ordering on aluminum.*Journal of Vacuum Science & Technology A*, **17**(**4**), **1428-1431**.

[33] Lee, W. (2010). The anodization of aluminum for nanotechnology applications. *JOM*, 62(6), 57-63.

[34] Schwirn, K., Lee, W., Hillebrand, R., Steinhart, M., Nielsch, K., & Gösele, U. (2008). Self-ordered anodic aluminum oxide formed by H2SO4 hard anodization. *Acs Nano*, 2(2), 302-310.

[35] Lee, W., Scholz, R., Nielsch, K., & Gösele, U. (2005). A Template-Based Electrochemical Method for the Synthesis of Multisegmented Metallic Nanotubes. *Angewandte Chemie*, 117(37), 6204-6208.

[36] Nielsch, K., Choi, J., Schwirn, K., Wehrspohn, R. B., & Gösele, U. (2002). Self-ordering regimes of porous alumina: the 10 porosity rule. *Nano letters*, 2(7), 677-680.

[37] Hwang, S. K., Jeong, S. H., Hwang, H. Y., Lee, O. J., & Lee, K. H. (2002). Fabrication of highly ordered pore array in anodic aluminum oxide. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **19(3)**, **467-473**.

[38] Palibroda, E. (1984). Surface technology, 23(4), 341-351.

[39] Thompson, G. E. (**1997**). Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin solid films*, **297**(**1**), **192-201**.

[40] S. Wernick, R. Pinner, and P.G. Sheasby, (**1987**) "in The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys", *ASM International, Finishing Publication Ltd, 5th edition*, pp. **289–368**.

[41] O'sullivan, J. P., & Wood, G. C. (1970, July). The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* (Vol. 317, No. 1531, pp. 511-543). The Royal Society.

[42] Sulka, G. D., & Parkoła, K. G. (**2006**). Anodising potential influence on wellordered nanostructures formed by anodisation of aluminium in sulphuric acid.*Thin Solid Films*, **515**(1), **338-345**.

[43] Rodzi, S. Z. F., & Mohd, Y. (**2012, June**). The influence of deposition temperature on the electrodeposition of NiO films on ITO-glass substrate. In*Humanities, Science and Engineering Research (SHUSER), 2012 IEEE Symposium on* (**pp. 531-535**). IEEE.

[44] I. enculescu, M. E. toimil-molares, C. zet, M. daub, l. westerberg, R. neumann, and R. spohr, (2007) "journal of Applied Physics" A 86, 43–48.

[45] http://h-daneshmand.ir/

[46] Xu, J., & Wang, K. (2008). Pulsed electrodeposition of monocrystalline Ni nanowire array and its magnetic properties. *Applied Surface Science*, 254(20), 6623-6627.

[47] Hu, Z., Xu, T., jiang Liű, R., & lin Li, H. (2004). Template preparation of highdensity, and large-area Ag nanowire array by acetaldehyde reduction.*Materials Science and Engineering: A*, 371(1), 236-240. [۴۸] پیروز مرعشی، سعید کاویانی، حسین سرلک پور، علیرضا ذوالفقاری، " ۱۳۹۱ اصول و کاربرد میکروسکوپ های الکترونی و روش های نوین آنالیز " ویرایش سوم، چاپ سوم، مرکز نشر دانشگاه علم و صنعت ایران، ۹ ، ۱۸۵ ،۲

[49] Potts, P. J., & West, M. (2008). *Portable X-ray fluorescence spectrometry: Capabilities for in situ analysis*. Royal Society of Chemistry.

[50] Wang, J.; (2000) "Analytical Electrochemistry" 2nd ed.; Willey-VCH, New York.

[51] Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). Fundamentals and applications.*Electrochemical Methods, 2nd ed.; Wiley: New York*.

[52] http://www.azom.com/materials-equipment.aspx?cat=111.

[53] Mohn, P. (2006). Magnetism in the solid state: an introduction (Vol. 134).Springer Science & Business Media.

[۵۴] آذرخرمن ف، (۱۳۸۴)، پایاننامه ارشد، "ساخت و بررسی وادارندگی و پسماند ذرات مغناطیسی Fe-Co"، دانشکده فیزیک، دانشگاه تربیت مدرس.

[55] Fultz, B., & Howe, J. M. (2012). *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. Springer Science & Business Media.

[56] Gates, B., Mayers, B., Cattle, B., & Xia, Y. (2002). Synthesis and characterization of uniform nanowires of trigonal selenium. *Advanced Functional Materials*, 12(3), 219.
[57] Patil, P. R., & Patil, P. S. (2001). Preparation of mixed oxide MoO 3–WO 3 thin films by spray pyrolysis technique and their characterisation. *Thin Solid Films*, 382(1), 13-22.

[58] Vijayakumar, J., Mohan, S., Kumar, S. A., Suseendiran, S. R., & Pavithra, S. (2013). Electrodeposition of Ni–Co–Sn alloy from choline chloride-based deep eutectic solvent and characterization as cathode for hydrogen evolution in alkaline solution. *International journal of hydrogen energy*, **38**(25), **10208-10214**.

[59] Ferrara, G. E. R. M. A. N. O., Inguanta, R. O. S. A. L. I. N. D. A., Piazza, S. A. L. V. A. T. O. R. E., & Sunseri, C. A. R. M. E. L. O. (2010). Electro-Synthesis of Sn–Co Nanowires in Alumina Membranes. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 10(12), 8328-8335.

Abstract

In recent years magnetic nanowires according to their applications in the field of magnetic storages with high-density and their giant magnetic resonance (GMR) has been of interest to many scientists and researchers. So far physical properties of different magnetic nanowires such as single-element nanowires and alloy nanowires have been investigated. Due to some favorable effects of non-magnetic elements on magnetic properties of nanowires, in this work synthesis of CoSn nanowires and their magnetic and structural properties were investigated.

In order to prepare our samples, first an alumina template was prepared by the multi-stage anodized method and then CoSn alloys nanowires with different template concentrations of electrolytes in alumina were synthesized by electrodeposition method. The concenteration of the elements in nanowires were measured by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF). Magnetic and structural properties of nanowires were investigated by vibrating sample magnetometer (VSM) and X-ray diffraction (XRD) measurments respectively. Morever morphology of the samples were investigated by scanning electron microscopy (SEM). All these measurments were done on as-grown and annealed samples.

Our results indicated that decreasing of Co and increasing of Sn concentrations in electrolyte solution were cause decreasing of Co and increasing of Sn atomic percents in nanowires. XRD measurments were indicated that with increasing of Sn atomic percent the crystalline structure changes from hexagonal to amorphous. The results of magnetic investigation of the nanowire showed that saturation magnetization and coercivity decreased as Sn concenteration in electrolyte increased. Annealed threatments in 500 °C at 30 minute in presence of Ar gas were changed magnetic properties of nanowires. For these samples coercivity and squareness signifacntly increased.

Keywords: Nanowires CoSn, Anodic Aluminum oxide, Magnetic memory, Giant Magnetic Resonance, Alumina template.



Faculty of Physics MSc Thesis in Solid state physics

Growth and characterization of Co-Sn nanowires by electrodeposition method

By: Ali Safarpour Mansouri

Supervisors: Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi Dr. Morteza Izadi fard

July 2016