

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

رشته فیزیک گرایش نانوفیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

رشد و مشخصه یابی نانوسیم‌های آلیاژی نیکل-آهن به روش الکتروانباشت

نگارنده: محسن آزاد لطف

اساتید راهنما:

دکتر مرتضی ایزدی فرد

دکتر محمد ابراهیم قاضی

تیرماه ۱۳۹۵

ب



دانشکده: فیزیک

گروه: حالت جامد

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای محسن آزادلطف به شماره دانشجویی: ۹۲۳۳۲۸۴  
تحت عنوان: رشد و مشخصه یابی نانوسیم‌های آلیاژی نیکل-آهن به روش الکتروانباشت

در تاریخ ۱۳۹۵/۰۴/۲۱ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد  
مورد ارزیابی و با درجه ..... مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی: دکتر مرتضی ایزدی فرد
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی: دکتر محمد ابراهیم قاضی

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	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:  
خدایی که آفرید

جهان را، انسان را، عقل را، علم را، معرفت را، عشق را  
و به کسانی که عشقشان را در وجودم دمید.

در هر حرفه ایی که هستید نه اجازه دهید که با بد بینی های بی حاصل آزرده شوید و نگذارید که بعضی لحظات تاسف بار که برای هر ملتی پیش می آید شما را به یاس و ناامیدی بکشاند نخست از خود بپرسید: «برای یاد گیری و خود آموزی چه کرده ام؟» و سپس هم چنان که پیش تر می روید بپرسید: «من برای کشورم چه کرده ام؟» و این پرسش را اینقدر ادامه دهید تا به این احساس شادی بخش برسید که شاید سهم کوچکی در پیشرفت و اعتلای بشریت داشته باشید اما هر پاداشی که زندگی به تلاش هایمان بدهد یا ندهد هنگامی که به پایان تلاش هایمان نزدیک می شویم، هر کدامان باید حق این را داشته باشیم که با صدای بلند بگوییم: «من آنچه را در توان داشته ام انجام داده ام».

لویی پاستور

پی نوشت:

«من چقدر از آنچه در توان دارم انجام می دهم؟؟؟؟»

## تشکر و قدردانی

سپاس و ستایش خداوند را که رحمتش همیشگی و نعمتش مستدام است. سپاس او را که توفیق فراگیری علم را بر من عطا فرمود و مرا در مشکلات و سختیها یاری نمود تا این پایان نامه را با موفقیت به پایان برسانم.

برخود لازم میدانم که از اساتید بزرگوار و فرزانه، جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد و دکتر محمد ابراهیم قاضی به عنوان اساتید راهنما، که با ایثار مشتاقانه موهبت‌های علمی و راهنمایی‌های ارزنده و حمایت‌های پدران خویشتن، مرا در کسب علم و معرفت و فضائل اخلاقی یاری نمودند، مراتب سپاس قلبی و تشکر خالصانه خود را داشته باشم و از خداوند برای ایشان سلامتی و موفقیت روزافزون را خواستارم. همچنین از جناب آقای پرفسور حسین عشقی و جناب آقای دکتر رشید ولی به عنوان اساتید داور که این پایان نامه را مورد مطالعه قرار داده و در جلسه دفاعیه شرکت نموده‌اند تشکر می‌نمایم. به رسم ادب از جناب آقای مهندس عسکری و آقای مهندس شهیدی بابت راهنمایی‌های بی دریغشان تشکر و قدردانی به عمل می‌آورم.

همچنین با سپاس از کلیه عزیزانی که انجام این مهم بدون حمایت و پشتیبانی ایشان میسر نمی‌گردید.

## تعهد نامه

اینجانب محسن آزادلطف دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانو فیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه رشد و مشخصه یابی نانوسیم‌های آلیاژی نیکل-آهن به روش الکتروانباشت تحت راهنمایی جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد و جناب آقای دکتر محمدابراهیم قاضی 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 تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ: ۱۳۹۵/۰۴/۲۱

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 شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

## چکیده:

در سالهای اخیر، نانوسیم‌های مغناطیسی با توجه به کاربرد فراوان 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 شامل نانوسیم‌های تک‌عنصری و آلیاژی مثل نانوسیم‌های NiFe مورد بررسی قرار گرفته است. برای ساخت نانوسیم‌ها، ابتدا قالب آلومینا توسط روش آندایز دومرحله‌ای آماده شد و سپس ساخت نانوسیم‌های آلیاژی آهن-نیکل با استفاده از روش الکتروانباشت مستقیم در قالب آلومینا با غلظت‌های متفاوت الکترولیت در دماهای مختلف صورت گرفت. در ابتدا با بهره‌گیری از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM) ریخت‌شناسی قالب آلومینا و نانوسیم‌ها و با استفاده از پراش پرتو X (XRD) خواص بلوری نانوسیم‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. درصدهای عناصر آلیاژ با آنالیز طیف‌سنجی فلورسانس پرتو X (XRF) و خواص مغناطیسی نانوسیم‌ها با مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) بررسی شد. تصاویر FESEM ثبت شده از سطح آلومینا متخلخل نشان داد که بهترین شرایط تخلخل در ولتاژ 25V و دمای 11 °C و زمان 3/5h می‌باشد. از الگوی پراش اشعه X نمونه‌ها مشخص شد که نانوسیم‌های آلیاژی NiFe با ساختار مکعبی مرکز حجمی تشکیل شده است. با بررسی‌های انجام شده مشخص شد که افزایش غلظت آهن و ثابت ماندن غلظت یون‌های نیکل در محلول الکترولیت سبب افزایش درصد اتمی آهن و کاهش درصد اتمی نیکل در آلیاژ می‌گردد. اندازه‌گیری‌های مغناطیسی روی دو سری از نمونه‌ها که در دماهای الکترولیت 30 °C و 60 °C رشد داده شده بودند، انجام گرفت. نتایج نشان می‌دهد که برای نمونه‌های رشد یافته در دمای محلول 30 °C، مقادیر میدان وادارندگی، مغناطش اشباع و نسبت مربعی با افزایش غلظت یون‌های آهن افزایش می‌یابد. شبیه همین رفتار برای نمونه‌های رشد داده شده در دمای محلول 60 °C مشاهده شد.

اما وقتی نانوسیم‌ها در دمای الکترولیت  $60^{\circ}\text{C}$  ساخته می‌شوند، مقادیر  $\text{Hc}$ ،  $\text{Ms}$  و  $\text{S}$  نسبت به مقادیر آن در دمای  $30^{\circ}\text{C}$  کاهش می‌یابد.

**کلمات کلیدی:** نانوسیم‌های  $\text{NiFe}$ ، خواص مغناطیسی، اکسید آلومینیوم آندی



## لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

- ۱- آزادلطف، محسن؛ ایزدی فرد، مرتضی؛ قاضی، محمدابراهیم؛ (۱۳۹۴)، «بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی نانوسیم‌های آلیاژی NiFe»، بیست و سومین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، دانشگاه دامغان.

## فهرست مطالب

### فصل ۱: مباحث نظری و خواص و کاربرد نانوسیم ها و مروری بر کارهای انجام

شده	۱
۱-۱- مواد مغناطیسی .....	۳
۱-۱-۱- دیامغناطیس .....	۴
۱-۲- پارامغناطیس .....	۴
۱-۳- فرومغناطیس .....	۵
۱-۴- پادفرومغناطیس .....	۶
۱-۵- فری مغناطیس .....	۶
۲- معرفی پارامترهای اساسی در تعیین خواص مغناطیسی .....	۷
وادرندگی ( $H_c$ ) .....	۸
میدان اشباع ( $H_{sat}$ ) .....	۸
میدان کلید زنی ( $H_s$ ) .....	۸
مغناطش پسماند ( $M_r$ ) .....	۸
مغناطش اشباع ( $M_s$ ) .....	۸
نسبت مربعی ( $M_r M_s$ ) .....	۸
انرژی کل ( $E$ ) .....	۹
۳-۱- نانوسیم ها .....	۱۳
۱-۳-۱- انواع نانوسیم ها .....	۱۴
۱-۴-۱- کاربرد نانو سیم ها .....	۱۴
۱-۴-۱- کاربردهای مغناطیسی نانو سیم ها .....	۱۶
۵-۱- گزارش تحقیقات انجام شده در زمینه ساخت و بررسی خواص مغناطیسی و ساختاری نانو سیم	
های مغناطیسی .....	۱۹
۱-۵-۱- آماده سازی و خواص مغناطیسی نانوسیم های الکتروانباشت شده .....	۲۰

۲۳.....  $Fe_{0/68}Ni_{0/32}$  اثر قطر بر خواص میکرو مغناطیسی آرایه های نانو سیم

۲۴..... مطالعه ساختاری و مغناطیسی آرایه های نانو سیم آلیاژی ( $0 < X \leq 0/32$ )  $Fe_{1-X}Ni_X$

۲۵.....

۲۶..... الکتروانباشت نانوسیمهای CoFeNi و FeNi و بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی

۲۷..... آنها

۲۸..... ساخت و بررسی خواص مغناطیسی نانو سیم های منظم  $Fe_{60}Pb_{40}$  الکتروانباشت شده در

۲۹..... قالب آلومینای حفره دار

۳۵

## فصل ۲: سیستم های آنالیز نانو ساختارها

۳۰..... ۱-۱-۲- سیستمهای آنالیز نانوسیمهای

۳۱..... ۱-۱-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM

۳۲..... ۲-۱-۲- طیف سنج پراش پرتو ایکس (XRD)

۳۳..... ۳-۱-۲- مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM)

۳۴..... ۴-۱-۲- فلورسانس اشعه ی ایکس (XRF)

۴۹

## فصل ۳: روش های ساخت نانوسیم ها

۵۰..... ۱-۳- روشهای ساخت آرایه ای از نانو سیم ها

۵۱..... ۱-۱-۳- معرفی و ویژگی های روش لیتوگرافی

۵۲..... ۲-۳- روش های متکی بر قالب سازی

۵۳..... ۱-۲-۳- قالبهای کopolymer

۵۴..... ۲-۲-۳- قالب های تهیه شده توسط سونش یونی

۵۵..... ۳-۲-۳- قالب های تهیه شده از آلومینای حفره دار

۵۶..... ۳-۳- فرآیند آندایز

۵۷..... ۱-۳-۳- آماده سازی بستر پیش از آندیزاسیون

۵۸..... ۲-۳-۳- آندیزاسیون آلومینیوم

۵۹..... ۴-۳- وابستگی پارامترهای قالب آلومینا به شرایط مختلف موجود در حین فرایند آندایز

- ۳-۵-۵- انواع روش‌های الکتروانباشت شیمیایی ..... ۶۵
- ۳-۵-۱- انباشت الکتروشیمیایی بوسیله ولتاژ مستقیم ..... ۶۵
- ۳-۵-۲- انباشت الکتروشیمیایی بوسیله ولتاژ متناوب ..... ۶۶
- ۳-۵-۳- انباشت بوسیله ولتاژ پالسی ..... ۶۶

## فصل ۴: ساخت قالب، رشد نانوسیمها و تحلیل نتایج

۶۷

### مقدمه

۶۸

- ۴-۱- ساخت نانوسیمهای آلیاژی آهن نیکل ..... ۶۹
- ۴-۲- تهیه قالب اکسید آلومینای نانومتخلخل با استفاده از تکنیک آندایز چند مرحله‌ای ..... ۶۹
- ۴-۲-۱- مراحل پیش از آندایز ..... ۶۹
- ۴-۲-۲- آندایز مرحله اول ..... ۷۰
- ۴-۲-۳- آندایز مرحله دوم ..... ۷۱
- ۴-۲-۴- آندایز مرحله سوم ..... ۷۲
- ۴-۳- مطالعه تاثیر عوامل آندایز بر روی مرفولوژی قالب آلومینا ..... ۷۲
- ۴-۴- ولتاژمتری چرخه‌ای (CV) ..... ۷۹
- ۴-۴-۱- ولتاژمتری چرخه‌ای محلول سولفات نیکل ..... ۸۰
- ۴-۴-۲- ولتاژمتری چرخه‌ای محلول سولفات آهن ..... ۸۱
- ۴-۴-۳- ولتاژمتری چرخه‌ای محلول اسید بوریک ..... ۸۲
- ۴-۴-۴- ولتاژمتری چرخه‌ای محلول سولفات نیکل و سولفات آهن و محلول الکترولیت ..... ۸۳
- ۴-۵- منحنی انباشت نانوسیم‌ها آلیاژی آهن نیکل ..... ۸۵
- ۴-۶- آماده سازی قالب برای انباشت ..... ۸۶
- ۴-۷- انباشت نانوسیم‌های آلیاژی آهن - نیکل بر روی قالب متخلخل ..... ۸۷
- ۴-۸- آنالیز عنصری قالب‌های انباشت شده ..... ۸۹
- ۴-۹- رابطه ترکیب آلیاژی و غلظت الکترولیت ها ..... ۹۰
- ۴-۱۰- مطالعه ساختاری نانوسیم‌های انباشت شده ..... ۹۱

- ۹۱.....۴-۱۰-۱- مطالعه مرفولوژی نانوسیم ها
- ۹۲..... جداسازی نانوسیم ها
- ۹۳.....۴-۱۰-۲- مطالعه طیف پراش پرتو X
- .....۴-۱۰-۳- مطالعه طرح پراش نانوسیم های نمونه شماره ۱ (تهیه شده از محلول با غلظت سولفات آهن ۰/۰۱ مولار و سولفات نیکل ۰/۴ مولار) ( $Fe_{36}Ni_{64}$ )
- ۹۴.....۴-۱۰-۴- مطالعه طرح پراش نانوسیم های نمونه شماره ۲ ( $Fe_{38}Ni_{62}$ )
- ۹۵.....۴-۱۰-۵- مطالعه طرح پراش نانوسیم های نمونه شماره ۳ ( $Fe_{44}Ni_{56}$ )
- .....۴-۱۰-۶- مطالعه ساختاری نانوسیم های تهیه شده از محلولی با غلظت سولفات آهن ۰/۱۵ مولار و سولفات نیکل ۰/۴ مولار در دمای الکترولیت  $60^{\circ}C$
- ۹۹.....۴-۱۱-۱۱- اندازه گیری حلقه پسماند و بررسی خواص مغناطیسی نانوسیم های آلیاژی آهن- نیکل ... ۱۰۰
- .....۴-۱۱-۱- تعیین محور آسان مغناطیسی نانوسیم ها ساخته شده
- .....۴-۱۱-۲- بررسی خواص مغناطیسی نانوسیم های ساخته شده در دمای محلول الکترولیت  $30^{\circ}C$
- .....۴-۱۱-۳- بررسی خواص مغناطیسی نانوسیم های ساخته شده در دمای الکترولیت  $60^{\circ}C$  ... ۱۰۸
- .....۴-۱۲- نتیجه گیری
- ..... ۱۱۶
- ..... ۱۱۸ مراجع

## فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: انواع مواد حجمی و نانو و طبقه بندی آن ها بر حسب ابعاد. ۲.....
- شکل ۱-۲: طرحی از رفتار ماده پارامغناطیس در الف) غیاب و ب) حضور میدان مغناطیسی [۴]. ۵.....
- شکل ۱-۳: طرحی از رفتار ماده فرامغناطیس در الف) غیاب و ب) حضور میدان مغناطیسی [۴]. ۶.....
- شکل ۱-۴: نمونه ای از یک حلقه پسماند مغناطیسی و پارامترهای مغناطیسی متناظر. حلقه پسماند نقطه چین مربوط به میدان اعمالی موازی با صفحه نانوسیم است. حلقه پسماند پرننگ مربوط به میدان اعمالی عمود بر صفحه نانوسیم است [۶]. ۷.....
- شکل ۱-۵: مقایسه انواع بیضی گون (باریک، پهن و کشیده) از لحاظ اندازه قطرها [۷]. ۱۲.....
- شکل ۱-۶: شمای کلی یک GMR سه لایه ای و نمایش بستگی مقاومت به جهت مغناطش لایه ها [۱۸]. ۱۹.....
- شکل ۱-۷: طیف XRD آرایه های نانوسیم  $Fe_{20}Ni_{80}$  به دست آمده در بستر الف): پلی کربنات و ب): آلومینا [۲۱]. ۲۱.....
- شکل ۱-۸: حلقه پسماند آرایه های نانوسیم  $Fe_{20}Ni_{80}$  به دست آمده الف): در بستر پلی کربنات، ب): در بستر آلومینا [۲۰]. ۲۲.....
- شکل ۱-۹: الف) طیف های XRD آرایه های نانوسیم آلیاژی  $Fe_{0/68}Ni_{0/32}$  با قطرهای مختلف و ب) منحنی تغییرات وادارندگی به قطر در دو حالت میدان موازی و عمود بر محور نانوسیم [۲۲-۲۳]. ۲۵.....
- شکل ۱-۱۰: منحنیهای پسماند آرایه نانوسیم های  $Fe_{0/68}Ni_{0/32}$  با قطرهای مختلف در دو حالت الف) میدان موازی و ب) میدان عمود بر محور نانوسیم [۲۲]. ۲۵.....
- شکل ۱-۱۱: الف) وابستگی ثابت شبکه به درصد نیکل آرایه های نانو سیم NiFe و NiFe کپهای. ب) طیف های XRD آرایه های نانو سیم آلیاژی  $(0 < X \leq 0/32)$   $[Fe_{1-X}Ni_X]$  [۲۴]. ۲۷.....
- ۳۰.....
- شکل ۱-۱۲: منحنی های M - H، الف): آرایه های نانو سیم CoFeNi با طول های متفاوت ب): آرایه های نانو سیم FeNi، CoFeNi [۲۵]. ۳۰.....
- شکل ۱-۱۳: وابستگی وادارندگی و نسبت مربعی CoFeNi در بستر آلومینا به الف): قطر سیم ب): طول سیم [۲۵]. ۳۰.....
- شکل ۱-۱۴: طیف XRD نانوسیم های الکتروانباشت شده  $Fe_{60}Pb_{40}$  در (a) در دمای اتاق و بعد از بازپخت در دماهای مختلف (b)  $200^{\circ}C$ ، (c)  $300^{\circ}C$ ، (d)  $400^{\circ}C$ ، (e)  $500^{\circ}C$  [۲۶]. ۳۲.....

- شکل ۱-۱۵: الف): تغییرات اندازه بلوری آهن با دمای بازپخت، ب): تغییرات وادارندگی و نسبت مربعی نانوسیم های  $Fe_{60}Pb_{40}$  با دمای بازپخت [۲۶]. ..... ۳۳
- شکل ۲-۱: نمونه ای از تصویر گرفته شده توسط یک میکروسکوپ الکترونی روبشی برای قالب متخلخل آلومینا [۲۷]. ..... ۳۷
- شکل ۲-۲: طرحواره یک میکروسکوپ الکترونی SEM همراه با معرفی قسمت های مختلف دستگاه [۲۷]. ..... ۳۸
- شکل ۲-۳: پراش پرتو X توسط یک بلور [۲۷]. ..... ۴۲
- شکل ۲-۴: پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه [۲۷]. ..... ۴۳
- شکل ۲-۵: مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی یا VSM (طرح وار) [۲۸]. ..... ۴۵
- شکل ۲-۶: طیف رسم شده توسط دستگاه XRF [۲۹]. ..... ۴۶
- شکل ۲-۷: دستگاه XRF مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود. ..... ۴۷
- شکل ۳-۱: روش های مختلف لیتوگرافی [۳۳]. ..... ۵۲
- شکل ۲-۳: طرحواره های از ساخت قالب کولپلمری حفره دار و ایجاد نانو سیم در داخل آن توسط انباشت الکتروشیمیایی [۳۴]. ..... ۵۴
- شکل ۳-۳: طرحواره های از مراحل تکنیک ساخت قالب های حفره دار پلیمری توسط سونش یونی، الف) رد گذاری توسط یون ها، ب) قالب رد گذاری شده، پ) سونش مناطق رد گذاری شده، ت) انباشت و ساخت نانوسیم ها در قالب، و) آزاد کردن نانو سیم ها از قالب [۳۵]. ..... ۵۵
- شکل ۳-۴: تصویر SEM از آلومینای آندیز شده به روش آندایز نرم توسط اسید سولفوریک ۰/۳ مولار تحت ولتاژ ثابت ۲۵ ولت و در دمای  $17^{\circ}C$  [۳۸]. ..... ۵۷
- شکل ۳-۵: منحنی جریان آندایز بر حسب زمان [۴۰]. ..... ۶۰
- شکل ۳-۶: تصویری از یک حفره در هنگام آندایز [۴۱]. ..... ۶۱
- شکل ۳-۷: نمایی از قسمتهای تشکیل دهنده قالب اکسید آلومینای آندی [۴۲]. ..... ۶۲
- شکل ۳-۸: طرحی از شاخه شاخه شدن نانو حفرهها در فرایند آندایز غیر تعادلی [۴۵]. ..... ۶۵
- شکل ۴-۱: سامانه بکار رفته در مراحل آندایز. ..... ۷۰
- شکل ۴-۲: نحوه ماسک گذاری. ..... ۷۱
- شکل ۴-۳: نمودار آندایز مرحله سوم. ..... ۷۲
- شکل ۴-۴: تصاویر FESEM ثبت شده از سطح قالب متخلخل تهیه شده در مدت ۵/۵ ساعت، الف): در دمای  $25^{\circ}C$  و ب): در دمای  $30^{\circ}C$ . ..... ۷۴

- شکل ۴-۵: تصاویر FESEM از سطح قالب های متخلخل شده در ولتاژ ۲۵۷ و دمای  $20^{\circ}\text{C}$  و زمان آندایز، الف: ۶ ساعت، ب: ۸ ساعت و ج: ۵/۵ ساعت. ۷۵
- شکل ۴-۶: تصویر FESEM نمونه شماره ۶. ۷۶
- شکل ۴-۷: تصویر سطح مقطع عرضی قالب شماره ۶. ۷۷
- شکل ۴-۸: تصاویر FESEM (الف): نمونه شماره ۷. (ب): نمونه شماره ۸. ۷۸
- شکل ۴-۹: تصویر FESEM از مقطع عرضی نمونه آماده شده در ولتاژ ۲۵۷ و دمای  $11^{\circ}\text{C}$  در زمان ۳/۵h. ۷۹
- شکل ۴-۱۰: منحنی ولتامتری چرخهای محلول سولفات نیکل (نیم سیکل کاتدی). ۸۱
- شکل ۴-۱۱: منحنی ولتامتری چرخهای مربوط به محلول سولفات آهن (نیم سیکل کاتدی). ۸۲
- شکل ۴-۱۲: منحنی ولتامتری چرخهای مربوط به محلول اسید بوریک (نیم سیکل کاتدی). ۸۳
- شکل ۴-۱۳: منحنی ولتامتری چرخهای مربوط به محلول الکترولیت. ۸۴
- شکل ۴-۱۴: منحنی انباشت نانو سیم ها. ۸۵
- شکل ۴-۱۵: نحوه قرار گرفتن قالب آلومینا در محلول انباشت. ۸۷
- شکل ۴-۱۶: تصویر نانوسیم های انباشت شده در قالب آلومینا. ۹۱
- شکل ۴-۱۷: تصویر سطح مقطع نانوسیم های انباشت شده در قالب آلومینا. ۹۲
- شکل ۴-۱۸: تصویر FESEM نانوسیمهای جدا شده از قالب. ۹۳
- شکل ۴-۱۹: الگوی پراش پرتو X نانو سیم های نمونه شماره ۱ ( $Fe_{36}Ni_{64}$ ). ۹۴
- شکل ۴-۲۰: الگوی پراش پرتو X نانو سیم های نمونه شماره ۲ ( $Fe_{38}Ni_{62}$ ). ۹۶
- شکل ۴-۲۱: الگوی پراش پرتو X نانو سیم های نمونه شماره ۳ ( $Fe_{44}Ni_{56}$ ). ۹۷
- شکل ۴-۲۲: الگوهای طرح پراش پرتو X هر سه نمونه با غلظت های متفاوت در دمای الکترولیت  $30^{\circ}\text{C}$ . ۹۸
- شکل ۴-۲۳: الگوی پراش پرتو X نانو سیم های ساخته شده از محلول با غلظت سولفات آهن ۰/۱۵ مولار و سولفات نیکل ۰/۴ مولار ( $Fe_{44}Ni_{56}$ ) در دمای الکترولیت  $60^{\circ}\text{C}$  بدون قالب آلومینا. ۹۹
- شکل ۴-۲۴: حلقه های پسماند نانوسیم های شماره یک در دمای محلول الکترولیت  $30^{\circ}\text{C}$  در دو جهت موازی و عمود بر محور طولی نانوسیم. ۱۰۲
- شکل ۴-۲۵: حلقه پسماند نانوسیم های  $Fe_{36}Ni_{64}$  در دمای محلول  $30^{\circ}\text{C}$ . ۱۰۳
- شکل ۴-۲۶: حلقه پسماند نانوسیم های  $Fe_{38}Ni_{62}$  در دمای محلول الکترولیت  $30^{\circ}\text{C}$ . ۱۰۴
- شکل ۴-۲۷: حلقه پسماند نانوسیم های  $Fe_{44}Ni_{56}$  در دمای محلول الکترولیت  $30^{\circ}\text{C}$ . ۱۰۵



- شکل ۴-۲۸: حلقه های پسمانده هرسه نمونه نانو سیم ساخته شده در دمای محلول الکترولیت  $30^{\circ}\text{C}$ ..۱۰۶
- شکل ۴-۲۹: تغییرات وادارندگی و نسبت مربعی با غلظت آهن در آلیاژ NiFe در دمای محلول الکترولیت  $30^{\circ}\text{C}$ .....۱۰۷
- شکل ۴-۳۰: حلقه پسماند نانوسیمهای نمونه شماره ۱.....۱۰۸
- شکل ۴-۳۱: حلقه پسماند نانوسیمهای نمونه شماره ۲.....۱۰۹
- شکل ۴-۳۲: حلقه پسماند نانوسیمهای نمونه شماره ۳.....۱۱۰
- شکل ۴-۳۳: حلقه های پسمانده هرسه نمونه نانوسیم تهیه شده در دمای محلول  $60^{\circ}\text{C}$ .....۱۱۱
- شکل ۴-۳۴: تغییرات وادارندگی و نسبت مربعی با افزایش غلظت آهن در دمای الکترولیت  $60^{\circ}\text{C}$ ....۱۱۲

## فهرست جداول

- جدول ۱-۱: مقادیر وادارندگی ( $KA/m$ ) نانوسیم های  $Fe_{20}Ni_{80}$  [۲۵]. ۲۱.....
- جدول ۱-۲: مقادیر وادارندگی ( $KA/m$ ) نانوسیم های  $Fe_{20}Ni_{80}$  [۲۶]. ۲۲.....
- جدول ۱-۴: شرایط نمونه ها برای مطالعه تاثیر دما و زمان آندایز دوم در شکل گیری تخلخل. ۷۳.....
- جدول ۲-۴: مقدار گرم مورد نیاز سولفات آهن و نیکل واسید بوریک برای تهیه ۱۰۰ سی سی محلول با غلظت های مختلف از سولفات آهن و نیکل. ۸۸.....
- جدول ۳-۴: آنالیز عنصری نانوسیم های تهیه شده در غلظت های ذکر شده در جدول ۲-۴. ۸۹.....
- جدول ۴-۴: ترکیب آلیاژی بدست آمده از آنالیز عنصری نانوسیم ها. ۹۰.....
- جدول ۴-۵: نتایج بدست آمده از پراش پرتو X نانوسیم های نمونه شماره ۱ ( $Fe_{36}Ni_{64}$ ). ۹۵.....
- جدول ۴-۶: نتایج بدست آمده از پراش پرتو X نانوسیم های شماره ۲ ( $Fe_{38}Ni_{62}$ ). ۹۶.....
- جدول ۴-۷: نتایج بدست آمده از پراش پرتو X نانوسیم های نمونه شماره ۳ ( $Fe_{44}Ni_{56}$ ). ۹۷.....
- جدول ۴-۸: نتایج بدست آمده از پراش پرتو X نانوسیم های ساخته شده از محلول با غلظت سولفات آهن ۰/۰۱ مولار و سولفات نیکل ۰/۴ مولار در دمای الکترولیت  $60^{\circ}C$ . ۱۰۰.....
- جدول ۴-۹: پارامترهای استخراج شده از اندازه گیریهای مغناطیسی نانوسیم ها ساخته شده با غلظت های متفاوت در دمای الکترولیت  $30^{\circ}C$ . ۱۰۶.....
- جدول ۴-۱۰: اندازه گیریهای مغناطیسی نانوسیم ها ساخته شده با غلظت های متفاوت در دمای  $60^{\circ}C$ . ۱۱۱.....

## فصل ۱:

مباحث نظری و خواص و کاربرد نانوسیم ها

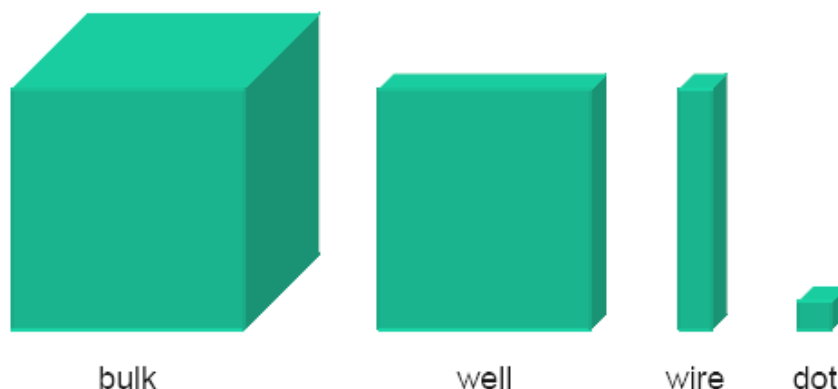
و مروری بر کارهای انجام شده

## مقدمه

فناوری نانو عبارتست از فناوری که امکان کنترل ظریف و دقیق در ساختار ماده را از طریق جا بجایی و تعویض اتم های تشکیل دهنده ی ماده فراهم می سازد. این فناوری امکان ساخت و تولید اشیای بسیاری را با هزینه کم و بدون آلودگی فراهم می سازد. در نتیجه این فناوری به اندازه ی کشف نخستین ابزار، مهم است.

مفهوم فناوری نانو به دارنده ی جایزه ی نوبل، ریچارد فاینمن نسبت داده شده است. او در یک سخنرانی که در سال ۱۹۶۰ منتشر شد، این طور بیان نمود که : "اصول فیزیک، تا آن جایی که من می توانم ببینم، امکان جابجایی ماهرانه ی اتم به اتم اشیاء را فراهم می سازد و من آن را رد نمی کنم".

اساسا دو روش متفاوت برای پدید آوردن ابزار یا ماشین های خیلی کوچک وجود دارد یکی روش از بالا به پایین و دیگری روش از پایین به بالا. روش از "بالا - پایین" که بسیار دقیق است، عبارتست از روش گرفتن یک تکه از ماده و بریدن و کوچک کردن آن به ابعادی که می خواهیم. حدود اندازه ی کوچکترین شکل هایی که می توان ساخت بستگی به ابزارهایی دارد که به کار می روند [۱].



شکل ۱-۱: انواع مواد حجمی و نانو و طبقه بندی آن ها بر حسب ابعاد.

در روش " پایین - بالا" ، اتم ها و مولکول ها به طور خیلی دقیق کنار هم قرار می گیرند و هر جا که نیاز باشد، یک مجموعه ی خود انباشته و یا خود آرایش یافته ای را پدید می آورند. در این جا، واحدهای ساختمانی مولکولی یا اتمی طوری طراحی می شوند که به خوبی در کنار هم جای گیرند و به هم بچسبند تا اشیای بزرگ تری را بسازند [۲].

همانطور که شکل ۱-۱ نشان می دهد نانوسیم ها از دو بعد محدود شده و تنها در یک بعد گسترش یافته اند، بنابراین هدایت الکتریکی آنها از مواد حجمی نظیرشان متفاوت خواهد بود. در نانوسیم ها، هدایت الکتریکی هم از طریق هدایت حجمی و هم از طریق فرایند تونل زنی صورت می پذیرد.

همچنین، به خاطر چگالی حالت الکترونی بالای نانوسیم ها، پراکندگی سطحی الکترون ها و فوتون ها افزایش یافته ، انرژی مقید تحریکی افزایش یافته، نسبت سطح به حجم بالا و نسبت طول به قطر بزرگ، نانوسیم های فلزی و نیمرسانا خواص الکتریکی، مغناطیسی، اپتیکی، ترموالکتریکی و شیمیایی منحصر به فردی را در مقایسه با سیم های کپه ای نظیرشان نشان می دهند [۳].

## ۱-۱- مواد مغناطیسی

به طور کلی مواد مغناطیسی به پنج گروه عمده تقسیم می شوند که شامل :

۱) دیامغناطیس

۲) پارامغناطیس

۳) فرومغناطیس

۴) پاد فرومغناطیس

۵) فری مغناطیس

است. که در ادامه به معرفی اجمالی هر یک از انواع آنها می پردازیم.

## ۱-۱-۱- دیامغناطیس

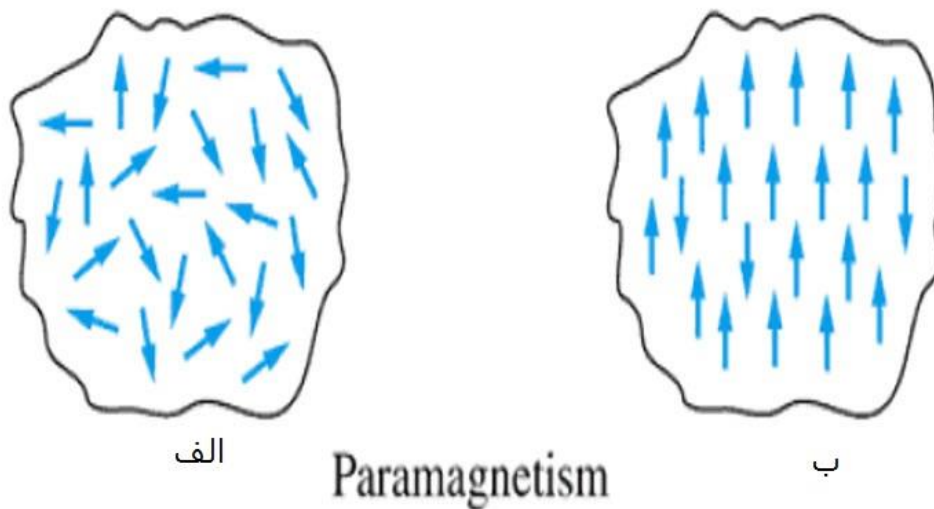
فاراده در سال ۱۸۴۶ میلادی طی مطالعات فراوان موفق به کشف این نوع از مواد مغناطیسی گردید و این مواد را که در مقابل آهن ربا دفع می شدند، دیامغناطیس نامید.

دیا مغناطیس نتیجه‌ی عمل قانون لنز در مقیاس اتمی است. در اثر اعمال میدان مغناطیسی، جریان های الکترونی در هر اتم به نحوی تغییر می کنند که به تضعیف اثر این میدان کمک می کند. خاصیت دیامغناطیس در همه ی عناصر وجود دارد اما چنان ضعیف است که وجود آن در موادی که اتم های آن ها گشتاور دو قطبی مغناطیسی خالص دارند ظاهر نمی شود.

برای محاسبه پذیرفتاری دیامغناطیسی مجموعه ای از اتم ها، باید از حرکت الکترونی درون خود اتم اطلاع داشته باشیم. فرض می کنیم که هر الکترون بر روی نوعی مدار به دور هسته ی اتمی خود گردش کند. مکانیک کوانتومی به ما می آموزد که هرچند این تصویر به طور تقریبی درست است ولی الکترون ها در مدارهای کاملا معینی نمی گردند. برای حل دقیق مسئله باید معادله ی شرودینگر را برای الکترون اتم در میدان مغناطیسی حل کنیم. با این همه، محاسبات نسبتا ساده ی "کلاسیکی" نیز مرتبه ی بزرگی پذیرفتاری دیامغناطیسی را به طور صحیح به دست می دهند [۴].

## ۱-۱-۲- پارامغناطیس

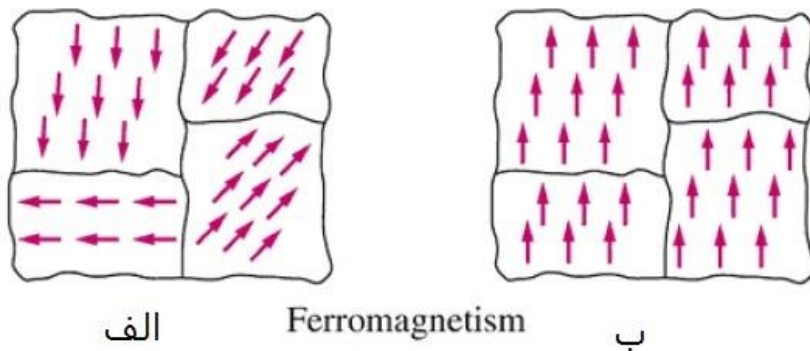
بر خلاف اتم هایی که به علت پوسته ی الکترونی پر دارای گشتاور اسپینی و مداری صفر هستند، موادی وجود دارند که در عدم حضور میدان خارجی نیز دارای گشتاور مغناطیسی غیر صفر هستند. این مواد در حضور میدان خارجی به گونه ای رفتار می کنند که گشتاورهای مغناطیسی آن ها تمایل به همسو شدن با میدان مغناطیسی خارجی را دارد. این تمایل به همسو شدن را خاصیت پارامغناطیسی می نامند. در شکل ۱-۲ طرح واره ای از رفتار ماده پارامغناطیس در حضور و غیاب میدان مغناطیسی آورده شده است [۴].



شکل ۱-۲: طرحی از رفتار ماده پارامغناطیس در الف) غیاب و ب) حضور میدان مغناطیسی [۴].

### ۱-۱-۳- فرومغناطیس

در اجسام فرومغناطیس گشتاورهای مغناطیسی اتمی حتی در غیاب میدان مغناطیسی خارجی نیز تقریباً همسو می‌باشند. به همین دلیل این مواد می‌توانند در یک میدان خارجی کوچک به شدت مغناطیده شوند. یک جسم فرومغناطیس باید در دمای کمتر از دمای کوری تقریباً تا دمای اشباع مغناطیده باشد. اما این مطلب با تجربه سازگار نیست زیرا هر جسم فرومغناطیس به حوزه‌هایی تجزیه می‌شود که هر حوزه کاملاً مغناطیده است ولی هر کدام سمت‌گیری‌های کتره‌ای دارند و بنابراین از دید ماکروسکوپی تصویر نامغناطیده دارند. شکل ۱-۳ طرحی از ماده فرومغناطیس در حضور و غیاب میدان مغناطیسی را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۳: طرحی از رفتار ماده فرومغناطیس در الف) غیاب و ب) حضور میدان مغناطیسی [۴].

در اجسام فرومغناطیس در درون هر حوزه گشتاورهای مغناطیسی اتمی (یا مولکولی) حتی در غیاب میدان مغناطیسی خارجی نیز تقریباً به طور کامل هم سو هستند. علت این هم سو شدگی وجود میدان مولکولی  $H_m$  است [۴].

### ۱-۱-۴- پادفرومغناطیس

این مواد پایین ترین سطح انرژی را دارند. زیرا دوقطبی های مجاور نظم پاد موازی دارند در یک ماده ی پادفرومغناطیس، هر شبکه به دو زیرشبکه تقسیم می شود که در هر یک از آن ها گشتاورها از نظر تعداد یکسان ولی از نظر جهت مخالف اند و در غیاب میدان اثر یکدیگر را خنثی می کنند. به طوری که مغناطش کل صفر می شود. پذیرفتاری مغناطیسی برای این مواد با کاهش دما افزایش می یابد و تا دمای بحرانی که به دمای نیل معروف است با دما تغییر می کند. در دمایی بالاتر از آن رفتار آن ها شبیه مواد پارامغناطیس می باشد [۵].

### ۱-۱-۵- فری مغناطیس

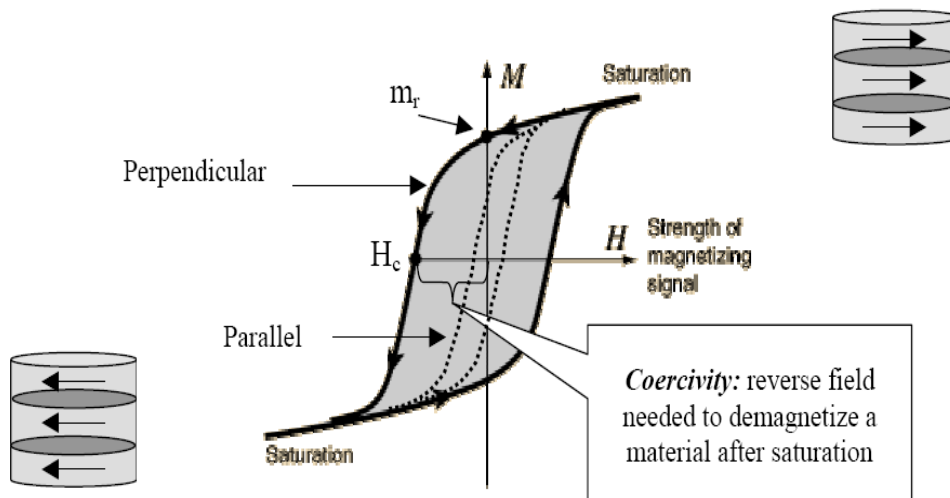
این مواد گونه ی خاصی از مواد پادفرومغناطیس هستند که در آن ها ممکن است یک مغناطیدگی محدود در غیاب میدان وجود داشته باشد. در فری مغناطیس ها، گشتاور مغناطیسی اتم



ها در زیر شبکه های مختلف غیر هم جهت و غیر مساوی اند. مغناطیدگی خودبخودی برای این مواد تابعی از دما می باشد. مغناطش خود به خودی آنها در یک دمای بحرانی (دمای کوری) ناپدید شده و سپس پارامغناطیس می شوند، اکسیدهای فلزی زیادی جزء این دسته از مواد هستند [۴].

## ۲-۱- معرفی پارامترهای اساسی در تعیین خواص مغناطیسی

حلقه های پسماند مغناطیسی، واکنش یک نمونه ی مغناطیسی را نسبت به میدان خارجی نشان می دهد و در تعیین رفتار مغناطیسی مواد مورد استفاده قرار می گیرد. رابطه ی بین میدان اعمالی به یک ماده ی مغناطیسی و مغناطش ماده در یک جسم فرومغناطیس مطابق شکل ۴-۱ می باشد.



شکل ۴-۱: نمونه ای از یک حلقه پسماند مغناطیسی و پارامترهای مغناطیسی متناظر. حلقه پسماند نقطه چین مربوط به میدان اعمالی موازی با صفحه نانوسیم است. حلقه پسماند پررنگ مربوط به میدان اعمالی عمود بر صفحه نانوسیم است [۶].

پارامترهای مهمی که در مطالعه ی ساختار مواد مغناطیسی بیشتر مورد توجه قرار می گیرد وادارندگی و نسبت مربعی می باشد.

## وادارندگی ( $H_c$ ):

هنگامی که یک ماده ی فرومغناطیس در یک جهت مغناطیده می شود، به راحتی با حذف میدان خارجی به مغناطش صفر باز نمی گردد. وادارندگی مقدار میدان مغناطیسی معکوس مورد نیاز برای مغناطیس زدایی ماده می باشد.

## میدان اشباع ( $H_{sat}$ ):

میدان خارجی مورد نیاز است که مغناطش نمونه را به بیشینه مقدار خود می رساند.

## میدان کلید زنی ( $H_s$ ):

میدانی که یک تغییر ناگهانی در مغناطش ایجاد می کند. این میدان در منحنی پسماند متناظر با نقطه ای است که شیب منحنی ماکزیمم می شود. به عبارت دیگر میدان کلید زنی، میدان مورد نیاز برای معکوس کردن جهت مغناطش است.

## مغناطش پسماند ( $M_r$ ):

مغناطشی است که پس از صفر شدن میدان خارجی برای نمونه باقی می ماند.

## مغناطش اشباع ( $M_s$ ):

حداکثر مغناطیدگی جسم است هنگامی که همه ی ممان های مغناطیسی ماده در یک جهت قرار می گیرند. این مغناطش مستقل از هندسه ی ماده است.

## نسبت مربعی ( $\frac{M_r}{M_s}$ ):

نسبت مغناطش پسماند به مغناطش اشباع را نسبت مربعی می نامند. هر چه این نسبت بیشتر باشد ماده ی مغناطیسی برای کاربرد در دیسک های مغناطیسی مناسب تر است.

## انرژی کل ( $E$ ):

انرژی کل یک نمونه در حضور میدان مغناطیسی خارجی در حالت کلی شامل پنج جمله است و کمینه شدن این انرژی متناظر با حالت مغناطش حلقه پسماند می باشد.

$$E = E_{ex} + E_H + E_{EA} + E_{ca} + E_D \quad (1-1)$$

در این رابطه  $E_{ex}$  انرژی تبادل،  $E_H$  انرژی زیمن،  $E_{EA}$  انرژی مغناطوالاستیک،  $E_{ca}$  انرژی ناهمسانگردی بلوری و  $E_D$  انرژی مغناطواستاتیک (انرژی وامغناطش) است [۷].

## انرژی تبادل ( $E_{ex}$ ):

انرژی تبادل که ماهیتی کاملاً کوانتومی دارد و به طور ذاتی کوتاه برد است با اندرکنش بین اسپین ها در ارتباط است بطوریکه فرومغناطیس بودن تنها با وجود این برهمکنش امکان پذیر می گردد و مطابق رابطه زیر تعریف می شود [۴]:

$$E_{ex} = -r \sum_{i,j} J_{ij} S_i^z S_j^z \cos \theta_{ij} \quad (2-1)$$

که در این رابطه  $J_{ij}$  انتگرال تبادل است که برای فرو مغناطیس ها مثبت است.

## انرژی زیمن ( $E_H$ ):

انرژی زیمن یا انرژی پتانسیل مغناطیسی که از برهمکنش میدان خارجی و بردار مغناطش ناشی می شود. حالت کمینه این انرژی در حالتی است که  $M$  و  $H$  هم جهت و موازی باشند و داریم [۴]:

$$E_H = -M.H \quad (3-1)$$

## انرژی ناهمسانگردی بلوری (Eca)

چون مواد از اتم ها و اتم ها از الکترون و هسته تشکیل یافته اند، در یک نگاه ساده حضور الکترون ها را با یک ابر الکترونی و یک اندازه حرکت مداری می توان مشخص کرد. از طرفی الکترون ها دارای یک اندازه حرکت زاویه ای ذاتی بنام اسپین نیز می باشند و با توجه به اندرکنش اسپین-مدار در هر ماده یک جهت ترجیحی برای جهت گیری اسپین ها حاصل می شود؛ گویی S نسبت به L در یک جهت قفل می شود. به عبارت بهتر آرایش اتم ها در مواد بلوری باعث می شود مغناطیس شدن در برخی جهت ها (محور آسان) از جهات دیگر (محور سخت) آسان تر باشد. به عنوان مثال در آهن (bcc)، نیکل (fcc) و کبالت (hcp) جهات  $\langle 100 \rangle$ ،  $\langle 111 \rangle$  و  $\langle 002 \rangle$  به ترتیب راستای محور آسان بلوری می باشند.

انرژی ناهمسانگردی بلوری برای بلور مکعبی به صورت زیر است [4]:

$$E_{ca} = K_0 + K_1(\cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2 + \cos^2 \theta_2 \cos^2 \theta_3 + \cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_3) + K_2 \cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2 \cos^2 \theta_3 + \dots \quad (4-1)$$

همچنین برای بلور با ساختار شش گوشه داریم:

$$E_{ca} = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (5-1)$$

در عبارات فوق ثابت های  $K_0, K_1, K_2, K_3$  ثابت های ناهمسانگردی وابسته به نوع ماده،  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$  زوایای بین جهت مغناطش با محورهای بلوری و  $\theta$  زاویه بین جهت مغناطش با محور C در ساختار شش گوشه می باشند.  $K_0$  مستقل از جهت مغناطش است و  $K_2$  معمولا کوچک است؛ بنابراین می توان از آنها چشم پوشی کرد. چون ناهمسانگردی بلوری به ذات ماده بستگی دارد ممکن است در دو ماده با ساختار بلوری یکسان، متفاوت باشد.

## میدان وامغناطیدگی ( $H_d$ ):

اگر بر یک ماده میله مانند میدان مغناطیسی خارجی اعمال کنیم، درون ماده یک میدان مغناطیسی  $H_d$  به گونه ای ایجاد می شود که میل به مغناطیس زدایی نمونه دارد و از این رو آن را میدان وامغناطیدگی می نامند و داریم:

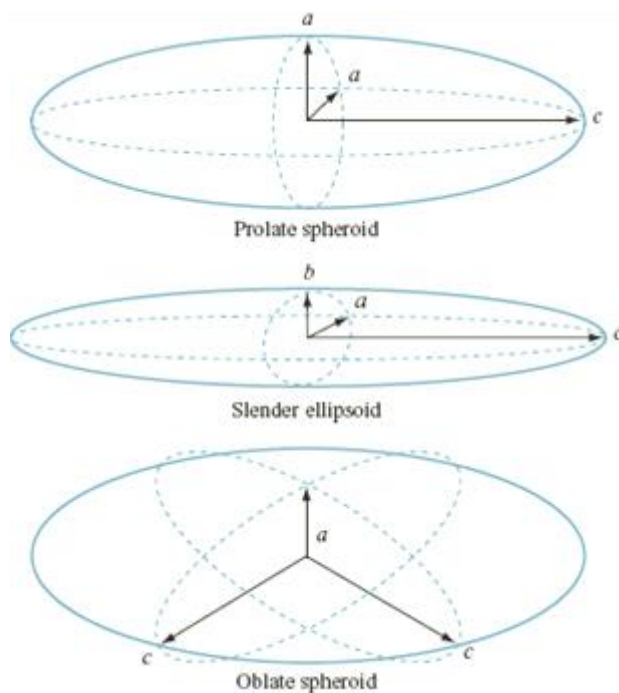
$$H_d = -N_d M \quad (6-1)$$

در این رابطه  $N_d$  ضریب وامغناطیدگی و وابسته به شکل نمونه است.

هر نمونه را وابسته به شکل و ابعاد می توان با یکی از انواع بیضی گون (مطابق شکل (1-5)) تقریب زد. بنابراین سه راستای معین متناظر با سه محور اصلی بیضی گون برای هر نمونه تعریف می شود و  $N_a, N_b, N_c$  ضرایب وامغناطش در طول محور های بیضی گون می باشند که بر حسب مقادیر نصف قطر انواع بیضی گون قابل محاسبه اند و رابطه زیر همواره برقرار است:

$$N_a + N_b + N_c = 4\pi \quad (7-1)$$

بنابر این یک نمونه از ماده با شکل و هندسه معین در حضور میدان های مغناطیسی خارجی با اندازه یکسان و جهات مختلف ممکن است واکنش های متفاوتی داشته باشد. به عنوان مثال یک نمونه استوانه ای شکل در راستای محور استوانه به راحتی مغناطیده می شود در حالی که در راستای عمود بر آن مغناطیده شدن نمونه دشوار است؛ یعنی ضرایب وامغناطش در راستای محور بسیار ناچیز و در راستای عمود بر محور قابل توجه اند. اما برای یک نمونه کروی شکل مغناطیده شدن با اعمال میدان ثابت در راستاهای مختلف یکسان اند.



شکل ۱-۵: مقایسه انواع بیضی گون (باریک، پهن و کشیده) از لحاظ اندازه قطرها [۷].

## انرژی و امغانطیدگی $E_d$ :

انرژی و امغانطیدگی یا انرژی مغناطو استاتیک وابسته به جهت مغناطش به صورت زیر تعریف می

شود [۴]:

$$E_d = \frac{1}{2} N_d M_s^2 \quad (۸-۱)$$

که در این رابطه  $M_s$  مغناطش اشباع است. بنابراین یک محور آسان مغناطیسی با توجه به شکل برای نمونه تعیین می شود و ضریب و امغانطش در این راستا کمترین است. این ناهمسانگردی را که از هندسه سیستم ناشی می شود ناهمسانگردی شکل می گویند.

در حضور میدان مغناطیسی ابعاد ماده و با اعمال هر نوع تنش به ماده مغناطیسی و امغانطش آن تغییر می کند.

## انرژی مغناطو الاستیک ( $E_{me}$ ):

انرژی مغناطو الاستیک تحت تاثیر یک تنش تک محوری به صورت زیر تعریف می شود [۴]:

$$E_{me} = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \sin \theta_s \quad (9-1)$$

بطوریکه در این رابطه  $\lambda_s$  تغییر طول نسبی در طی فرآیند مغناطش از حالت صفر تا اشباع ،  $\theta_s$  زاویه بین راستای تنش اعمال شده و جهت مغناطش است. البته انرژی مغناطو الاستیک در نانو ساختارها ناچیز و قابل صرف نظر کردن است و آنچه که محور آسان مغناطیسی را تعیین می کند رقابت یا هم سویی بین محور آسان بلوری و محور آسان ناشی از ناهمسانگردی بلوری می باشد.

### ۱-۳- نانوسیم ها:

عموماً سیم به ساختاری گفته می شود که در یک جهت گسترش داده شده باشد و در دو جهت دیگر محدود شده باشد. نانو سیم ها دارای ساختار یک بعدی هستند. یک خصوصیت مورد توجه اساسی نانو سیم ها رسانایی الکتریکی می باشد. با اعمال اختلاف پتانسیل الکتریکی در دو انتهای این ساختارها در امتداد طولیشان انتقال بار الکتریکی اتفاق می افتد. از دیگر ویژگی نانو سیم ها می توان به نسبت بالای طول به قطر آنها اشاره کرد ( $D \ll L$ ).

پر کاربرد ترین و ساده ترین روش برای ساخت نانوسیم ها، شامل دو مرحله اصلی ساخت یک قالب و پر نمودن آن می باشد. امروزه می توان با مواد مختلف فلز، غیر فلزی و اکسید فلزی نانو سیم های تک عنصری، آلیاژی (دو عنصری) یا چند قطعه ای تهیه کرد.

### ۱-۳-۱- انواع نانوسیم ها:

#### ۱-۱-۳-۱- نانو سیم فلزی:

این نانو ساختارها به دلیل خواص ویژه ای که دارند نوید بخش کارایی زیادی در قطعات الکترونیکی اند. توسعه الکترونیک و قدرت یافتن در این زمینه وابسته به پیشرفت در کوچک کردن اجزای الکتریکی است. قوانین مکانیک کوانتومی، محدودیت تکنیک های ساخت و افزایش هزینه های تولید ما را در کوچک کردن تکنولوژی های مرسوم و متداول محدود خواهد کرد. در سالهای اخیر نانوسیم های فلزی بخاطر خصوصیات منحصر به فردشان، که منجر به کاربرد گوناگون آنها می شود، بسیار مورد توجه قرار گرفته اند.

#### ۱-۳-۱-۲- نانوسیم های آلی:

این نوع از نانو سیم ها همانطور که از نام شان پیداست، از ترکیبات آلی بدست می آیند. علاوه بر مواد فلزی و نیمه رسانا، ساخت نانو سیم های از مواد آلی هم امکان پذیر است. ویژگی این نانو سیم ها نظیر رسانایی، مقاومت الکتریکی و هدایت گرمایی به ساختار و طرز آرایش آنها بستگی دارد.

#### ۱-۳-۱-۳- نانوسیم های سیلیکونی:

این نوع نانو سیم ها سمی نبوده و به سلول ها آسیبی نمی رسانند، بنابراین بیشترین کاربرد خود را در عرصه پزشکی مانند تشخیص نشانه های سرطان، رشد سلول های بنیادی و ... نشان داده است.

### ۱-۴- کاربرد نانو سیم ها:

در این بخش به صورت گذرا به برخی از کاربرد های نانو سیم ها از جمله کاربرد های نوری، الکترونیکی، الکتروشیمیایی، مغناطیسی، مصارف پزشکی، حسگرهای رطوبتی و گازی و ساخت یخچال های ترمو الکتریک و ... اشاره شده است.

با کوچک تر شدن سیستم های الکترونیکی و نوری به سمت مقیاس نانو، تولید نانو سیم ها جهت



اتصال اجزا آنها به یکدیگر امری اجتناب ناپذیر به نظر می رسد. در مطالعات اخیر ثابت شده است که نانوسیم های نیمه هادی اجزای بسیار مناسبی برای اتصال نانو سیستم های الکترونیکی و نوری هستند. اجزای برخی از این نانو دستگاه ها نظیر ترانزیستور های متأثر از میدان، ترانزیستور های دوقطبی، معکوس کننده ها، دیود های ساطع کننده نور و حتی گیت های منطقی<sup>۱</sup> بوسیله نانو سیم های نیمه هادی مونتاژ می شوند. همچنین از نانو سیم های مورد استفاده در تراشه رایانه های امروزی نظیر سیلیکون و نیتريد گالیوم نیز می توان برای تشخیص بیماری ها استفاده کرد.

محققان موفق شده اند نانو سیم های انعطاف پذیر و طولی را تولید کنند که قطر های متغیری بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر دارند، که از لحاظ مقایسه حدود هزار مرتبه باریک تر از موی انسان است. بلندی، انعطاف پذیری و استحکام این نانوسیم ها خصوصیات ویژه ای را به آنها بخشیده است. نازک بودن و طولی بودن باعث افزایش سطح آن می شود؛ در واقع با کوچک تر شدن مواد نسبت سطح به حجم افزایش می یابد. لذا از این ساختارها می توان در طراحی حسگرهای بسیار سریع و حساس استفاده کرد [۸-۹]. این نانو سیم ها توانایی تولید اشعه ماورای بنفش را دارند، نور از یک انتها وارد سیم شده و از انتهای دیگر شروع به تابیدن می کند [۱۰]. نانو سیم ها بدون هیچ اتلافی این نور را به طور موثری عبور می دهند و در مسیر خود اگر به یک عامل بیماری زا یا سمی برخورد کنند، شروع به تابیدن کرده و سیستم هشدار دهنده ی بسیار سریعی ایجاد می کنند که می تواند بیماری را زودتر و سریع تر از هر آزمایشی تشخیص بدهد [۱۱].

در گذشته برای یافتن علل مختلف پیدایش بیماری های قلبی و عصبی بدن را در هر نقطه می شکافتند تا علت بیماری را دریابند. اما امروزه با گسترش فناوری نانو می توان ابزاری به صورت ظریف، نازک و حساس طراحی کرد و حتی آن را به درون ظریف ترین رگها نیز فرستاد. محققان توانسته اند نانو سیم های از جنس پلاتین با ضخامت کمتر از ۱۰۰ نانومتر تولید و آن را به داخل رگ های خونی

---

<sup>۱</sup> - Logic gates

بفرستند، این نانو سیم ها توسط دوربین کوچکی به طرف اعصاب مغزی هدایت می شوند. این روش برای کمک به یافتن علل پیدایش بیماری های عصبی از جمله پارکینسون بسیار مفید است. بعلاوه با استفاده از آلومینای آندی حفره داری که با مواد نیمه هادی پر شده باشد و خواص ترمو الکتریک می توان گرما را از داخل یخچال به بیرون انتقال و راندمان یخچال را افزایش داد [۱۳-۱۲]. می توان از هر نانو سیم به صورت منفرد به عنوان یک میکرو الکتروود، در بررسی الکتروشیمیایی در فضاهای بسیار کوچک، مانند مطالعه الکتروشیمیایی در نقاط مختلف یک سلول زنده و رسوب الکتروشیمیایی یک فلز در یک نقطه بسیار کوچک استفاده کرد [۱۴]. تولید نانو سیم های مغناطیسی می تواند به ساخت نوع جدیدی از حافظه های مغناطیسی منجر شود که ظرفیت ذخیره سازی آن حدود صد برابر بیشتر از حافظه های RAM موجود است [۱۵]. نانو سیم های که از مواد نیم رسانا ساخته شده اند، در ساخت نمونه اولیه لیزرها و دیود های گسیل نور به کار می روند. این گونه منابع نور کاربردهای زیادی می تواند داشته باشند، به طور مثال می توان از آنها در دستگاه های مانند نوک میکروسکوپ های روبشی برای تصویر کردن اجزای کوچکتر، ابزار فوق دقیق در جراحی لیزری و ... استفاده کرد.

#### ۱-۴-۱- کاربردهای مغناطیسی نانو سیم ها:

آرایه نانو سیم های مغناطیسی به دلیل هندسه خاصشان و امکان تغییر بلوری آنها ضمن کنترل شرایط سخت، از جمله ساختارهای مناسب برای ساخت حافظه های عمودی می باشند. از سوی دیگر قالب های خاصی که برای تهیه چنین ساختارهای یک بعدی به کار گرفته می شوند، با ایجاد فاصله میان بخش های مغناطیسی و کاهش برهم کنش های مغناطواستاتیک، باعث مستعدسازی این آرایه ها، در جهت ساخت حافظه های گسسته در مقابل لایه های نازک می شوند و از آنجا که با ساخت حافظه های عمودی و گسسته، امکان ساخت هارد دیسک هایی با ویژگی های مطلوب مغناطیسی فراهم می شود، تحقیقات زیادی در این زمینه در حال انجام است [۱۶-۱۷]. همچنین می توان از نانو سیم های مغناطیسی به عنوان میکرو حسگر، به منظور بررسی خواص

مغناطیسی محیط های مختلف با ابعاد زیر میکرونی استفاده کرد.

#### ۱-۴-۱-۱- مغناطو مقاومت بزرگ (GMR)<sup>۱</sup> در نانو سیم های مغناطیسی

مهمترین کاربرد مغناطیسی نانو سیم ها به اثر GMR مربوط می شود. در این ساختارها تفاوت بین مقاومت الکتریکی در حالت عادی با حالتی که میدان خارجی اعمال می شود بسیار زیاد است، لذا GMR می تواند به عنوان یک حسگر میدان مغناطیسی به کار رود. کاربرد دیگر GMR در ابزارهای اسپینترونیک<sup>۲</sup> است. هر چه GMR یک سیستم افزایش یابد، کارایی آن در ابزارهای اسپینترونیک بیشتر می شود. از این ابزار در ساخت حافظه های غیر فرار با سرعت بالا و در هدهای مغناطیسی استفاده می شود [۱۸]. هر چه حساسیت قطعه GMR در برابر میدان خارجی بیشتر باشد، اطلاعات دقیقتری را می توان از روی آن خواند.

علم اسپینترونیک تلفیقی است از الکترونیک و مغناطیس که از خواص بار و اسپین الکترون به طور همزمان بهره برداری می کند. در این عرصه جدید تلاش می شود که از خواص مغناطیس الکترون ها که حامل های اصلی جریان هستند، علاوه بر خواص الکتریکی آنها استفاده شود و اضافه شدن درجه آزادی اسپینی به دیگر درجات آزادی سیستم، مزیت های فراوانی از جمله صرفه جویی در زمان انجام محاسبات و انتقال مفاهیم، افزایش کارایی قطعات الکترونیکی و کاهش توان مصرفی آنها را به دنبال دارد. هم چنین با توجه به علاقه زیادی که اخیراً در بین محققان برای کاهش حجم قطعات الکترونیکی مانند مدارهای مجتمع به کار رفته در کامپیوترها به وجود آمده است، استفاده از وسایل اسپینترونیکی می تواند در برآورده کردن این خواسته مفید باشد و بنابراین نانوسیم ها به عنوان یک ابزار GMR بسیار مورد توجه قرار گرفته اند.

اثر GMR در آن دسته از سیستم های چند لایه ای ایجاد می شود که در آنها لایه های مواد

---

<sup>۱</sup> Giant magnetoresistance

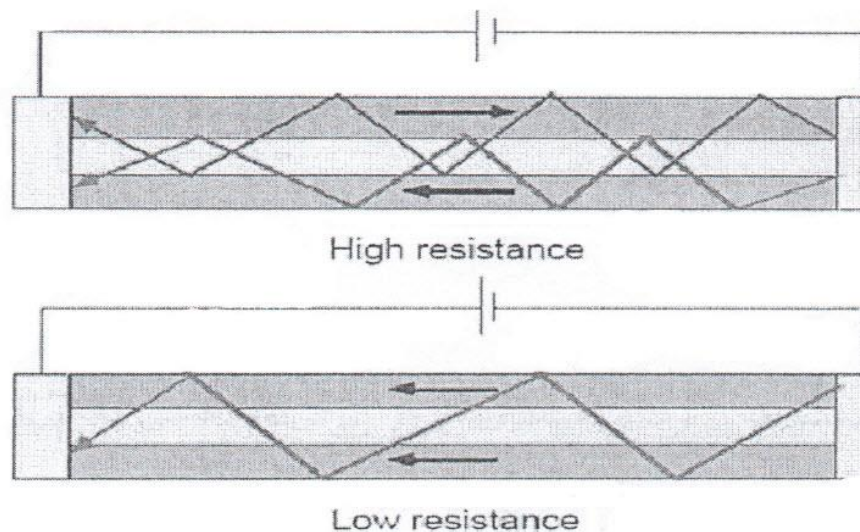
<sup>۲</sup> spintronic

فرومغناطیس و مواد فلزی غیر مغناطیس به صورت یک در میان کنار هم قرار گرفته اند. اولین ابزار GMR در سال ۱۹۸۸ توسط بایبیک<sup>۱</sup> ساخته شد که شامل یک سیستم سه لایه ای متشکل از آهن و کروم بود [۱۹]. از آن به بعد چند لایه های مغناطیسی فلزی مورد توجه قرار گرفته اند.

در عدم حضور میدان، مغناطش لایه های فرومغناطیس با توجه به جفت شدگی آنتی فرومغناطیس ضعیف موجود، پادموازی هستند. از طرفی می دانیم در یک ماده فرومغناطیس الکترونیایی که اسپین آنها هم جهت با مغناطش سیستم باشند، مقاومت کمتری بر سر راه خود احساس می کنند و پراکندگی آنها کمتر از الکترونیایی هست که اسپین مختلف جهت با مغناطش سیستم دارند. می توان با اعمال میدان مغناطیسی، جهت گیری مغناطش لایه های فرومغناطیس را موازی هم کرد. بنابراین اگر مغناطش لایه های فرومغناطیس با هم موازی باشند، الکترون های با اسپین موازی مغناطش، از هیچ کدام از لایه ها پراکنده نمی شوند. اما اگر مغناطش آنها با یکدیگر پادموازی باشند، در آن صورت الکترونها از یک لایه به راحتی عبور کرده اما در لایه بعدی پراکنده می شوند و مقاومت الکتریکی سیستم به طور ناگهانی افزایش می یابد و این افزایش موثر در مقاومت را به عنوان پدیده GMR می شناسند. در شکل ۱-۶ شمای کلی یک GMR سه لایه ای نمایش داده شده است.

---

<sup>۱</sup> -Baybick



شکل ۱-۶: شمای کلی یک GMR سه لایه ای و نمایش بستگی مقاومت به جهت مغناطش لایه ها [۱۸].

اثر GMR را می توان هم در فیلم های نازک و هم در نانو سیم ها مشاهده کرد. اما با توجه به آسانی و ارزان بودن تکنیک الکتروانباشتی که برای ساخت نانو سیم ها وجود دارد و مقادیر GMR بالاتر حاصل شده در نانو سیم های مغناطیسی، نانو سیم ها بیشتر مورد توجه محققان قرار گرفته اند.

## ۱-۵- گزارش تحقیقات انجام شده در زمینه ساخت و بررسی خواص مغناطیسی و ساختاری نانو سیم های مغناطیسی:

در سال های اخیر تحقیقات بسیاری در زمینه نانوسیم ها انجام شده است. ویژگی های مغناطیسی آرایه های نانو سیم Fe، Co و Ni در سطح وسیعی توسط محققان بررسی شده اند و نتایج حاصله نشان می دهد که ساختار این مواد با استفاده از پارامترهای انباشت قابل کنترل می باشد. مطالعه و بررسی بر روی خواص مغناطیسی و ساختاری نانو سیم های آلیاژی و عوامل موثر بر آنها در سطح گسترده ای در مراکز تحقیقاتی مختلف در حال انجام است. دیده شده است که بازپخت در جهت بهبود خواص مغناطیسی و ساختار بلوری برخی از نانو سیم ها دارای اهمیت است. در ادامه به

اجمال توضیحاتی درباره‌ی کارهای انجام شده بر روی نانو سیم های آلیاژی مختلف آمده است.

## ۱-۵-۱- آماده سازی و خواص مغناطیسی نانوسیم های مغناطیسی الکتروانباشت شده

در سال ۲۰۰۳ چیریاک<sup>۱</sup> و همکاران [۲۰-۲۱] ساخت آرایه های نانو سیم Co ، Ni و FeNi را بوسیله ی روش الکتروانباشت گزارش کردند. در این کار برای الکتروانباشت از قالب اکسید آلومینا ساخته شده با فرآیند آندایز دو مرحله ای و قالب پلی کربنات خریداری شده استفاده شده است. از تصاویر SEM<sup>۲</sup> مشاهده گردید که قطر نانو سیم های الکترو انباشت شده در قالب اکسید آلومینا ۱۰۰ نانومتر، در قالب پلی کربنات ۲۰۰ نانومتر و طول نانو سیم های بدست آمده در هر دو حالت حدود ۶ میکرو متر است. در طیف های XRD<sup>۳</sup> نانو سیم های Co قله های (101) کبالت بس بلور و (۲۰۰) و (۲۲۰) آلومینیم ساختار مکعبی مرکزوجه پر<sup>۴</sup> دیده شدند. به علاوه با توجه به نتایج VSM<sup>۵</sup> وادارندگی این نانو سیم برای میدان اعمالی موازی و عمود بر صفحه به ترتیب  $19/25 \text{KA/m}$  و  $38/5 \text{KA/m}$  بدست آمد (در بستر آلومینای آندی). برای آرایه های نانوسیم نیکل قله های (۱۱۱) و (۲۰۰) نیکل fcc و (۲۰۰) و (۲۲۰) آلومینیم fcc در طیف XRD دیده شد و نتایج VSM حاصل از بستر آلومینای آندی وادارندگی  $48/1 \text{KA/m}$  برای میدان اعمالی عمود بر صفحه و  $28/8 \text{KA/m}$  برای میدان اعمالی موازی صفحه را نشان دادند. از نتایج EDS<sup>۶</sup> نانوسیم FeNi دیده شد که نسبت آهن به نیکل به ترتیب ۲۰ به ۸۰ است.

در شکل ۱-۷ طیف های XRD نانوسیم های  $Fe_{20}Ni_{80}$  به دست آمده در دو بستر نشان داده شده است. از طیف های XRD مشاهده گردید که صرف نظر از قله های Al و Ag قله های Fe و Ni

<sup>1</sup> Chiriac

<sup>2</sup> Scanning Electron microscope

<sup>3</sup> X-ray diffraction

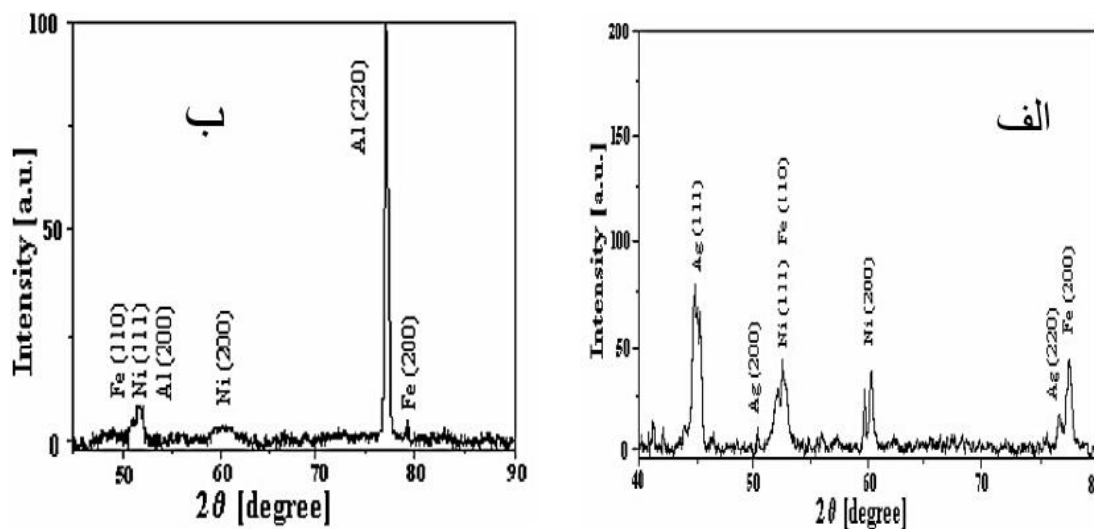
<sup>4</sup> Face center qubec

<sup>5</sup> Vibrating sample magnetometer

<sup>6</sup> Energy-dispersive X-ray spectroscopy

مشاهده شده در طیف دو بستر مشابه هستند، بنابراین نتیجه گرفتند که ساختار نانوسیم ها کاملا از بستر به کار رفته برای الکترو انباشت، مستقل است.

در شکل ۸-۱ منحنی‌های پسماند آرایه های نانوسیم  $Fe_{20}Ni_{80}$  به دست آمده در بستر آلومینای آندی و بستر پلی کربنات نشان داده شده است و در جدول ۱-۱ مقادیر وادارندگی نانو سیم های گزارش شده در [۲۵] و در جدول ۲-۱ مقادیر گزارش شده در [۲۱] گزارش شده است. این گروه‌ها با توجه به حلقه های پسماند نشان دادند که رفتار مغناطیسی آرایه های نانوسیم های FeNi به فاصله بین سیم ها و قطر نانوسیم ها بستگی دارد. هم چنین اختلاف در وادارندگی این نانوسیم ها در دو حالت میدان اعمالی عمود و موازی بر صفحه، بیانگر رفتار ناهمسانگردی است.



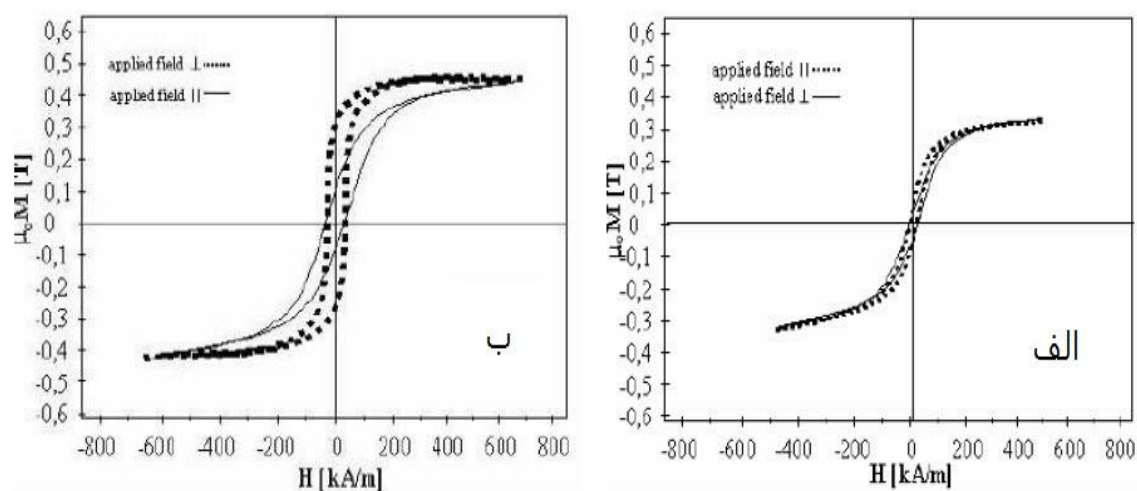
شکل ۷-۱: طیف XRD آرایه های نانوسیم  $Fe_{20}Ni_{80}$  به دست آمده در بستر الف): پلی کربنات و ب): آلومینا [۲۱].

جدول ۱-۱: مقادیر وادارندگی ( $KA/m$ ) نانوسیم های  $Fe_{20}Ni_{80}$  [۲۰].

بستر	$H_{C\parallel}$	$H_{C\perp}$
اکسید آلومینا	۲۴	۲۰
پلی کربنات	۹/۵	۷/۲

جدول ۱-۲: مقادیر وادارندگی ( $KA/m$ ) نانوسیم های  $Fe_{20}Ni_{80}$  [۲۱].

بستر	$H_{cut}$	$H_{C\perp}$
اکسید آلومینا	۳۸/۵	۵۷/۷
پلی کربنات	۱۹/۸	۳۹



شکل ۱-۸: حلقه پسماند آرایه های نانوسیم  $Fe_{20}Ni_{80}$  به دست آمده الف): در بستر پلی کربنات، ب): در بستر آلومینا [۲۰].

به طور کلی نتایج بدست آمده توسط این گروه، در زیر خلاصه شده است:

خواص مغناطیسی آرایه ها به ابعاد پایین نانوسیم ها مربوط می شود. می توان با کنترل شیمی الکتروانباشت، اسیدیتته، چگالی جریان و دما آرایه های نانوسیم های  $FeNi$  و  $Ni, Co$  با خواص مغناطیسی نرم به دست آورد که در حسگرها، ذخیره اطلاعات با چگالی خیلی زیاد و یا نمایش انتشار میدان بسیار کاربرد دارد.



## ۱-۵-۲- اثر قطر بر خواص میکرو مغناطیسی آرایه های نانو سیم $Fe_{0/68}Ni_{0/32}$

در سال ۲۰۰۳، لیو<sup>۱</sup> و همکارانش [۲۲-۲۳] قالب های اکسید آلومینا با قطر های حفره ای مختلف را با استفاده از فرایند آندایز دو مرحله ای آماده کردند و با استفاده از الکتروانباشت شیمیایی با تکنیک ac با فرکانس ۲۰۰ هرتز و ولتاژ متوسط ۱۳ ولت و محلول انباشت حاوی سولفات آهن و نیکل آبدار و اسید بوریک برای مدت ۳ دقیقه انباشت نانوسیم ها را انجام دادند و در نهایت به نانوسیم هایی با قطر بین ۱۶ تا ۱۰۰ نانومتر و طول ۵ میکرومتر دست یافتند.

آنالیز XRD نمونه ها (شکل (۱-۹)) نشان داد که نانو سیم های ساخته شده دارای ساختار مکعبی مرکز پر<sup>۲</sup> با قله شدید (۱۱۰) به عنوان جهت مرجح هستند و فقط برای نمونه هایی با قطر بزرگ (۶۰ و ۱۰۰ نانومتر) می توان قله ضعیف (۲۱۱) را نیز مشاهده کرد و این بدان معناست که تغییر قطر اثر کمی بر روی راستای ترجیحی صفحات دارد و با افزایش قطر، رفتار بلوری تغییرات کوچکی از خود نشان می دهد. به علاوه مشاهده گردید که با افزایش قطر، پهنای قله های پراش نسبت به قله پراش نانوسیم ۱۶ نانومتری بیشتر شده که نشان دهنده وجود نانو ذرات خیلی کوچک در نانو سیم ۱۶ نانومتری است.

هم چنین این گروه خواص مغناطیسی آرایه های نانوسیم  $Fe_{0/68}Ni_{0/32}$  با قطر های مختلف را نیز با استفاده از آنالیز VSM مورد بررسی قرار دادند. در شکل ۱-۱۰ منحنی های پسماند حاصله در دو حالت میدان اعمالی موازی و عمود بر محور نانوسیم آرایه های نشان داده شده است. در این بررسی مشاهده گردید که با افزایش زاویه اعمالی نسبت به محور سیم،  $H_S$  افزایش می یابد که بیانگر این واقعیت است که همواره محور بلند سیم، محور آسان مغناطیسی است. از طرف دیگر مشاهده گردید که در نمونه های ۶۰ و ۱۰۰ نانومتری وادارندگی و نسبت مربعی مقادیر کوچکی دارند که حاکی از نبود ناهمسانگردی عمودی بارز در نمونه های با قطر بزرگ است. همچنین از منحنی تغییرات وادارندگی بر

<sup>۱</sup> Li

<sup>۲</sup> Body center cubic

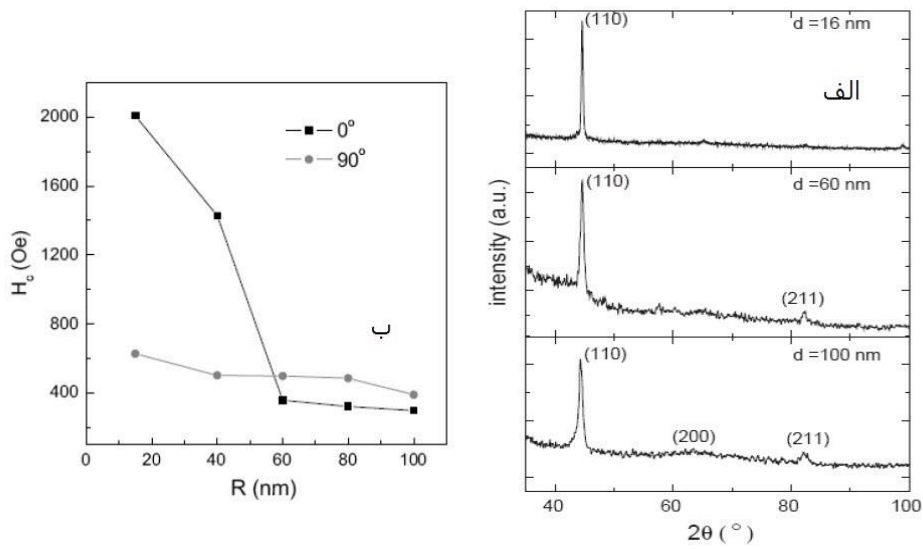
حسب قطر در حالتی که زاویه میدان خارجی نسبت به محور سیم ۰ یا ۹۰ درجه است (شکل (۱-۹-ب)) به دو نکته مهم پی بردند:

الف- افزایش قطر در هر دو حالت با کاهش وادارندگی همراه است (هر چند که در حالت ۰ درجه نوع تغییرات بسیار شدیدتر از تغییرات در حالت ۹۰ درجه است).

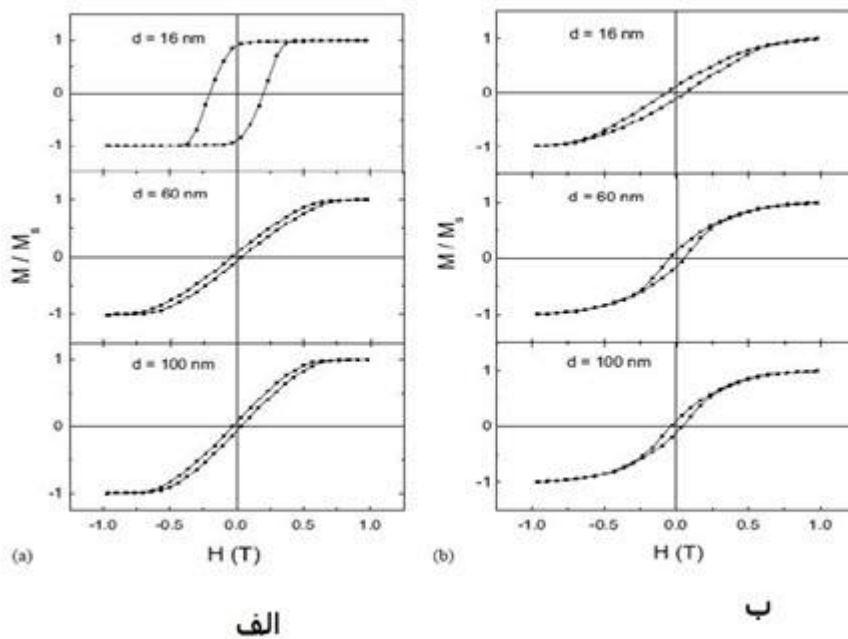
ب- برای نمونه هایی با قطر کوچک تر از ۶ نانومتر وادارندگی در حالت موازی بسیار بزرگتر از وادارندگی در حالت عمودی است در حالی که در قطر های بزرگ تر چنین رفتاری دیده نمی شود.

آنها تغییر در رفتار مغناطیسی نمونه ها بر اساس قطر را با توجه به تغییر سازوکار حاکم بر فرآیند بازگشت مغناطیسی تحلیل کردند. در قطر های کوچک هر نانوسیم به عنوان یک ساختار تک حوزه در نظر گرفته می شود و بازگشت مغناطیسی تنها به چرخش حوزه های مغناطیسی وابسته است ولی وقتی قطر به بیش از ۵۰ نانومتر می رسد هر نانوسیم شامل چندین حوزه خواهد بود و بازگشت مغناطیسی با انتقال و حرکت دیواره های حوزه ای انجام می شود. به همین علت با افزایش قطر وادارندگی ناگهان کاهش می یابد.

هم چنین آنها رفتار وادارندگی را بر اساس تئوری میکرو مغناطیس با در نظر گرفتن ناهمسانگردی بلوری، ناهمسانگردی شکلی و بر هم کنش دو قطبی بین سیم ها مورد تحلیل قرار دادند. مشاهده شد که انرژی ناهمسانگردی بلوری با تغییر قطر تقریباً بدون تغییر باقی می ماند. در حالی که انرژی ناهمسانگردی شکلی با افزایش قطر و کاهش نسبت طول به قطر شدیداً کاهش یافته و بر خواص نانوسیم های با قطر بزرگ را دلیل کاهش  $H_{CI}$  و هم مرتبه شدن آن با  $H_{C1}$  دانستند.



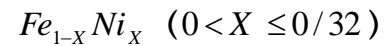
شکل ۹-۱: طیف های XRD آرایه های نانوسیم آلیاژی  $Fe_{0.68}Ni_{0.32}$  با قطر های مختلف و (ب) منحنی تغییرات وادارندگی به قطر در دو حالت میدان موازی و عمود بر محور نانوسیم [۲۲-۲۳].



شکل ۱۰-۱: منحنی های پسماند آرایه نانوسیم های  $Fe_{0.68}Ni_{0.32}$  با قطر های مختلف در دو حالت الف) میدان موازی و (ب) میدان عمود بر محور نانوسیم [۲۲].

این گروه با شبیه سازی میکرو مغناطیس به این نتیجه رسیدند که برهمکنش بین نانو سیم ها عامل کاهش وادارندگی است.

### ۱-۵-۳- مطالعه ساختاری و مغناطیسی آرایه های نانو سیم آلیاژی



در سال ۲۰۰۱ وانگ<sup>۱</sup> و همکاران [۲۴] نانو سیم های آلیاژی  $Fe_{1-x}Ni_x$  را به روش الکتروانباشت ac در حمام الکترولیتی شامل سولفات آهن و نیکل آبدار و اسید بوریک با اسیدیتته ۳-۳/۵ در دمای اتاق تحت فرکانس ۲۰۰ هرتز و ولتاژ متوسط ۱۶-۱۲ ولت تهیه کردند و با تغییر غلظت یون آهن و نیکل درصد آلیاژی عناصر را تغییر دادند. تصاویر و مشاهدات میکروسکوب الکترونی عبوری (TEM<sup>۲</sup>) نشان دادند که نانو سیم ها دارای ساختار bcc بس بلوری هستند. آنها از آنالیز XRD آرایه ها به نتایج زیر دست یافتند (شکل (۱-۱۱)):

الف- در طیف همه نمونه ها یک قله ظاهر می شود که در توافق بسیار خوبی با قله پراش (۱۱۰)،  $\alpha-Fe$  است.

ب- با افزایش قطر نانو سیم ها، قله (۲۰۰) که شدت آن ضعیف تر از قله (۱۱۰) است ظاهر می شود به طوری که نمونه ها جهت مرجح (۱۱۰) را نشان می دهند.

ج- با افزایش درصد نیکل، قله های پراش به سمت زاویه های کمتر متمایل می شود.

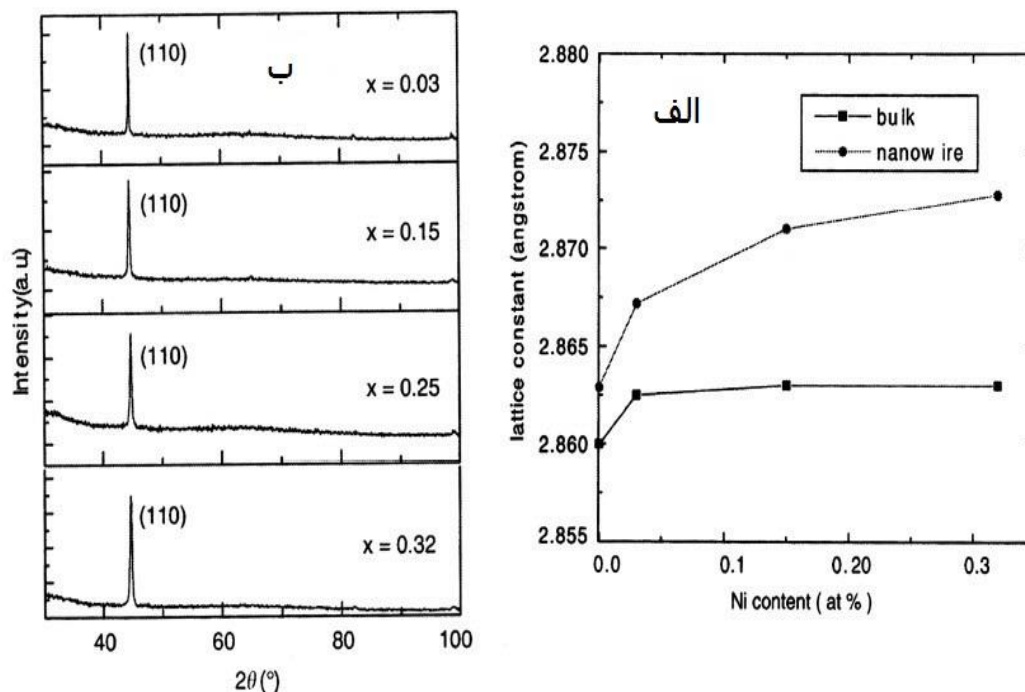
به منظور مقایسه نانو سیم های آلیاژی NiFe با NiFe کپه ای آنها گزارشی از وابستگی ثابت شبکه به درصد نیکل به صورت شکل ۱-۱۱ ارائه کردند. دیدند که ثابت شبکه با افزایش درصد نیکل برای آرایه های نانو سیم  $Fe_{1-x}Ni_x$  افزایش می یابد و ثابت شبکه برای آلیاژ NiFe حجمی در درصد نیکل بین ۰/۰۳ تا ۰/۳۲ تقریباً ثابت است و روند تغییرات ثابت شبکه در این دو حالت با هم متفاوت

---

<sup>۱</sup> Wang

<sup>۲</sup> Transmission electron microscopy

است. هم چنین آنها بیان کردند که انبساط شبکه در نانو سیم ها می تواند به واسطه حضور یک اثر مغناطو استاتیک بزرگ در آرایه های نانو سیم آلیاژی NiFe به واسطه ی روش ساخت زمینه باشد به طوری که با افزایش درصد نیکل این اثرات افزایش می یابد. آنها همچنین طیف موسبار<sup>۱</sup> نانو سیم های آلیاژی  $Fe_{1-x}Ni_x$  و آلیاژ  $Fe_{1-x}Ni_x$  کپه ای را مقایسه کردند. پیشنهاد کردند که جهت گشتاورهای مغناطیسی اتم های آهن در آرایه های نانوسیم موازی با محور سیم است. بنابراین جهت (۱۱۰) جهت مرجح مغناطش در نمونه هاست یعنی گشتاور مغناطیسی و ساختاری هم جهت هستند.



شکل ۱-۱: الف) وابستگی ثابت شبکه به درصد نیکل آرایه های نانو سیم NiFe و NiFe کپه ای. ب) طیف های XRD آرایه های نانو سیم آلیاژی ( $0 < X \leq 0.32$ )  $Fe_{1-x}Ni_x$ . [۲۴]

## ۱-۵-۴- الکتروانباشت نانوسیم های FeNi و CoFeNi و بررسی خواص ساختاری

<sup>۱</sup> Mossbauer spectra

## و مغناطیسی آنها

هان<sup>۱</sup> و همکارانش [۲۵] در سال ۲۰۰۲، با تکنیک الکتروانباشت پالسی، در دمای ۴۰°C نانوسیم‌های FeNi و CoFeNi درون بسترهای آلومینا و پلی کربنات انباشت کردند. آنالیز XRD نمونه‌ها، نشان داد که نانوسیم‌های FeNi و CoFeNi هر دو دارای ساختار fcc با جهت ترجیحی [111] هستند. آنها سعی کردند به منظور داشتن یک مقایسه صحیح، از طول‌های مشابه استفاده کنند، (L = ۴۲ μm برای نانوسیم CoFeNi و L = ۴۶ μm برای نانوسیم FeNi). در شکل ۱-۱۲، منحنی‌های پسماند مغناطیسی این آرایه‌ها در دو حالت  $\theta = 90^\circ$  ( میدان اعمالی عمود بر محور نانوسیم ) و میدان اعمالی موازی محور سیم نشان داده شده‌است. در این بررسی مشاهده گردید که:

الف- منحنی‌های M - H آرایه‌ها برگشت‌پذیرند و بیانگر یک میدان اشباع بالا و نسبت مربعی پایین، حتی برای میدان موازی با سیم است.

ب- محور آسان کلی، موازی با محور نانوسیم است که در توافق با ناهمسانگردی شکلی ذاتی نانوسیم‌هاست.

ج- منحنی‌های پسماند نانوسیم‌های CoFeNi ناهمسانگردی بسیار بزرگتری نسبت به نانوسیم FeNi نشان می‌دهد.

د- وادارندگی و نسبت مربعی نانوسیم CoFeNi، خیلی بیشتر از نانوسیم FeNi است.

ه- در حالت  $\theta = 90^\circ$ ، میدان اشباع نانوسیم‌های CoFeNi کمتر از نانوسیم FeNi است. آنها گفتند که می‌توان بر اساس سازوکار چرخش به راحتی این نتایج را بررسی کرد. در این حالت، وادارندگی و میدان ناهمسانگردی ( $H_k$ ) با  $M_S$  متناسب هستند.  $H_c$  پایین‌تر و میدان اشباع بالاتر آرایه نانوسیم FeNi، نتیجه‌ای از  $M_S$  کمتر آن است.

و- به خاطر اختلاف  $M_S$  نانوسیم‌های CoFeNi و FeNi، میدان وامغناطش و برهمکنش دو قطبی بین

---

<sup>۱</sup> Han

سیم‌ها متفاوت خواهد بود.

به طور واضح از شکل ۱-۱۲ دریافتند که :

الف- در حالت  $\theta = 90^\circ$ ، منحنی‌های  $M - H$  آرایه‌های با طول‌های مختلف به صورت مشابه افت پیدا می‌کنند و یک رفتار تقریباً برگشت‌پذیر نشان می‌دهند.

ب- وقتی میدان موازی با محور سیم اعمال می‌شود با افزایش طول سیم، میدان مغناطش اشباع به سمت مقادیر بالاتر جابه‌جا می‌شود.

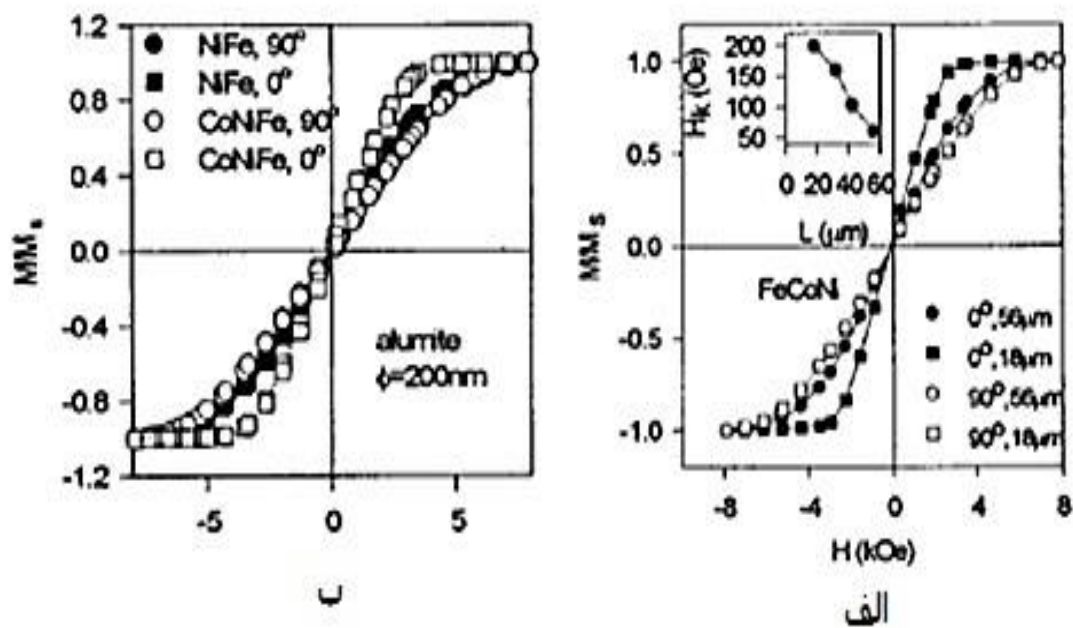
ج- میدان ناهمسانگردی ( $H_K$ )، به صورت خطی با افزایش طول کاهش می‌یابد. گفته شده است که این وابستگی طولی از برهمکنش دوقطبی بین سیم‌ها ناشی می‌شود.

همچنین با توجه به شکل ۱-۱۳ مشخص گردید که:

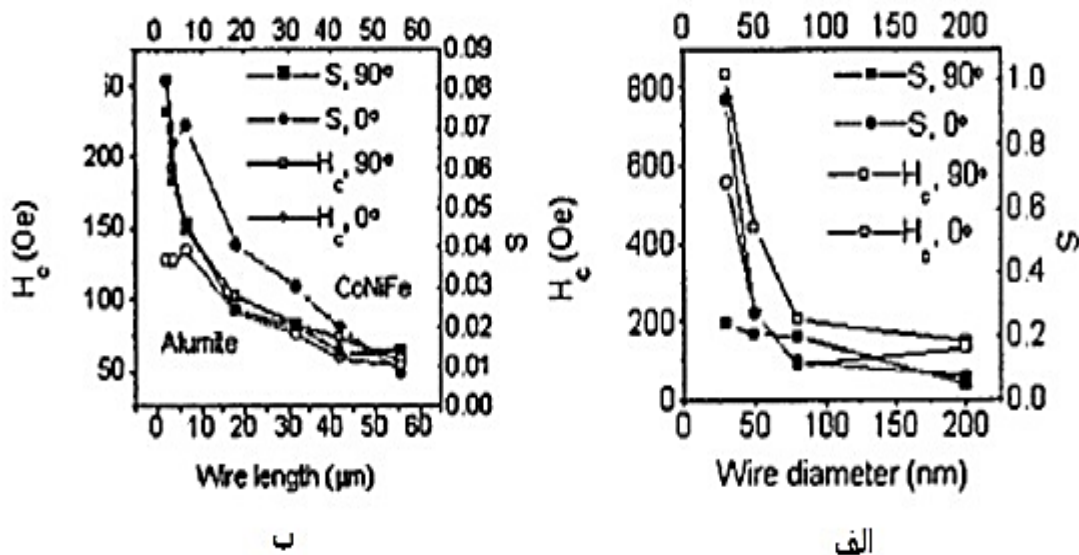
الف- در حالت  $\theta = 90^\circ$  وادارندگی و نسبت مربعی، با افزایش طول به طور یکنواخت کاهش می‌یابند.

ب- برای  $\theta = 0^\circ$ ،  $H_c$  و  $S$  هر دو بعد از  $L < 5\mu m$  تمایل به کاهش دارند.

ج- برای هر دو جهت میدان، نسبت مربعی خیلی پایین است (کمتر از ده درصد)



شکل ۱۲-۱: منحنی های  $M - H$  (الف): آرایه های نانو سیم  $CoFeNi$  با طول های متفاوت (ب): آرایه های نانو سیم  $CoFeNi, FeNi$  [۲۵].



شکل ۱۳-۱: وابستگی وادارندگی و نسبت مربعی  $CoFeNi$  در بستر آلومینا به (الف): قطر سیم (ب): طول سیم [۲۵].



به دلیل فاصله بین حفره‌های پایین در قالب‌های پلی کربنات، نمی‌توان کاملاً از اثر برهمکنش چشم‌پوشی کرد. اما شکل ۱-۱۳ نشان می‌دهد قطر بر روی وادارندگی و نسبت مربعی تأثیرگذار است. این گروه، با توجه به چگالی حفره‌های پایین بستر پلی کربنات، اثر قطر بر روی این بستر را مورد مطالعه قرار دادند و مشاهده کردند :

الف- در اندازه‌ی حفره‌ی ۳۰nm، نسبت مربعی بالای ۹۲٪ به دست می‌آید.

ب- وادارندگی، فقط حدود ۸۰۰ Oe است، که خیلی کمتر از مقدار انتظار رفته از نظریه چرخش همدوس (۷۵۰۰ Oe) است. عقیده بر این است که  $H_c$  پایین‌تر، نتیجه‌ای از انحراف جهت‌های حفره‌ای و برهمکنش بین سیم‌هاست.

ج- با افزایش قطر،  $H_c$  و S کاهش می‌یابند.

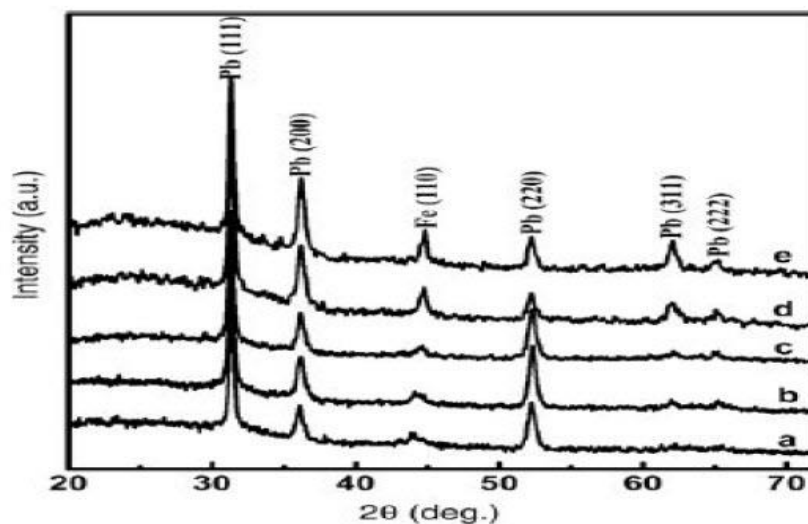
### ۱-۵-۵- ساخت و بررسی خواص مغناطیسی نانو سیم‌های منظم $Fe_{60}Pb_{40}$ الکتروانباشت شده در قالب آلومینای حفره دار

در سال ۲۰۰۷ وانگ<sup>۱</sup> و همکاران [۲۶] با استفاده از روش الکتروانباشت نانو سیم‌های  $Fe_{60}Pb_{40}$  را ساختند و اثر دمای بازپخت بر روی خواص مغناطیسی این سیم‌ها را بررسی کردند. این گروه ابتدا قالب‌های اکسید آلومینای حفره دار را با آندایز آلومینیوم بازپخت شده با استفاده از اسید سولفوریک ۰/۴ مولار با اعمال ولتاژ ۲۵ ولت در دمای صفر درجه سانتیگراد به مدت سه ساعت تهیه کردند و به منظور افزایش قطر نانو حفره‌ها نمونه را در اسید فسفریک قرار دادند. عمل انباشت در دمای اتاق با اعمال ولتاژ ۴۰ ac ولت و فرکانس ۵۰ هرتز انجام شد. آنها ترکیب نانو سیم‌ها را بررسی کردند و دیدند که حاوی ۶۰ درصد آهن است.

---

<sup>۱</sup> Wang

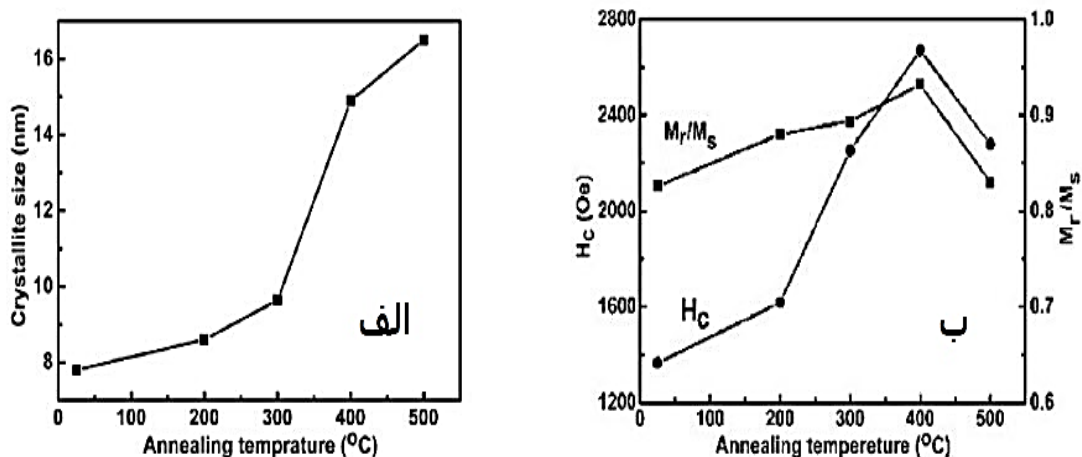
بعد از ساخت، نانو سیم ها را به مدت ۳۰ دقیقه در دماهای مختلف  $200^{\circ}\text{C}$ ،  $300^{\circ}\text{C}$ ،  $400^{\circ}\text{C}$  و  $500^{\circ}\text{C}$  تحت اتمسفر هیدروژن بازپخت کردند. طیف های XRD نمونه ها قبل و بعد از بازپخت در شکل ۱-۱۴ نشان داده شده است. در این طیف ساختارهای fcc سرب و bcc آهن با راستای ترجیحی [۱۱۰] که موازی محور سیم است، قابل مشاهده است. آنها گزارش کردند که دو فاز fcc سرب و  $\alpha\text{-Fe}$  (فاز bcc آهن) از هم جدا هستند و آهن و سرب تحت شرایط غیر تعادلی تشکیل فاز آلیاژی نیمه پایدار نمی دهند، که این نتیجه متفاوت از نانوسیم های Fe-Ag، Co-Ag و ... ساخته شده به روش الکتروانباشت ac در قالب اکسید آلومیناست.



شکل ۱-۱۴: طیف XRD نانوسیم های الکتروانباشت شده  $\text{Fe}_{60}\text{Pb}_{40}$  در (a) در دمای اتاق و بعد از بازپخت در دماهای مختلف (b)  $200^{\circ}\text{C}$ ، (c)  $300^{\circ}\text{C}$ ، (d)  $400^{\circ}\text{C}$ ، (e)  $500^{\circ}\text{C}$  [۲۶].

با افزایش دمای بازپخت، بویژه وقتی دمای بازپخت بیشتر از  $300^{\circ}\text{C}$  است، شدت قله (۱۱۰) Fe افزایش یافته و پهنای آن کم می شود. وانگ اینگونه در نظر گرفت که قبل از بازپخت تنش درونی خیلی بالا بوده و به خاطر انباشت سریع اتم های Fe و Pb (شکل گیری سریع بلورها) درجه تبلور در نانوسیم ها خیلی پایین است. بعد از بازپخت تنش درونی و نقایص بلوری کاهش یافته و بلورها بیشتر

رشد می کنند. وقتی که دمای بازپخت نزدیک  $327^{\circ}\text{C}$  (نقطه ذوب سرب کپه‌ای) است بلورهای  $\alpha\text{-Fe}$  در سرب مایع به آسانی می توانند رشد کنند. در شکل ۱-۱۵ تغییرات اندازه بلوری آهن با دمای بازپخت محاسبه شده به وسیله فرمول شرر آورده شده است. با دقت در این شکل می توان فهمید که در دمای پایین، اندازه بلورک به کندی افزایش می یابد اما بالای نقطه ذوب سرب ( $327^{\circ}\text{C}$ ) این افزایش سریع تر می باشد، که با فرضیه ای که وانگ در نظر گرفته سازگار است.



شکل ۱-۱۵: الف): تغییرات اندازه بلوری آهن با دمای بازپخت، ب): تغییرات وادارندگی و نسبت مربعی نانوسیم های  $Fe_{60}Pb_{40}$  با دمای بازپخت [۲۶].

در شکل ۱-۱۵ تغییرات وادارندگی و نسبت مربعی نانوسیم های  $Fe_{60}Pb_{40}$  به صورت تابعی از دمای بازپخت نشان داده شده است. نتایج این بررسی‌ها نشان داد که با افزایش دمای بازپخت وادارندگی و نسبت مربعی افزایش می یابند و به بیشترین مقدار خود در  $400^{\circ}\text{C}$  می رسند و سپس با افزایش بیشتر دمای بازپخت کاهش می یابند. برای نانوسیم های  $Fe_{60}Pb_{40}$  بازپخت شده در  $400^{\circ}\text{C}$  مقدار وادارندگی و نسبت مربعی به ترتیب از ۱۳۶۶ Oe اورستد و ۰/۸۸ به ۲۶۵۰ Oe و ۰/۹۳ افزایش می یابند.

این گروه خواص مغناطیسی نانوسیم ها را با توجه به نتایج XRD به صورت زیر تحلیل کردند:

قبل از بازپخت، تنش درونی و نقایص بلوری در نانوسیم های Fe-Pb بزرگ هستند و همین مسئله  $M_s$  را به مقدار زیادی کاهش می دهد. از طرفی بلورهای آهن در امتداد محور سیم، بوسیله ی رسوب های سرب از هم جدا می شوند و بنابراین ناهمسانگردی مغناطیسی از ناهمسانگردی شکلی (به واسطه ی مبادله برهمکنش بلوری آهن) ناشی می شود. در این حالت ناهمسانگردی القا شده به وسیله تنش، به طور مستقیم می تواند با ناهمسانگردی شکل رقابت کند و در نتیجه این رقابت وادارندگی و نسبت های مربعی پایین در نانوسیم های انباشت شده خواهد بود. با افزایش دمای بازپخت از یک سو به واسطه ی کاهش نقایص بلوری، وادارندگی و نسبت مربعی در نمونه افزایش می یابد و از طرفی با افزایش دمای بازپخت بلورهای آهن بزرگتر می شوند و تشکیل بلورهای ستونی در امتداد محور نانوسیم می دهند و بنابراین ناهمسانگردی شکلی در یک بخش به طور موضعی بهبود یافته و در نهایت منجر به بهبود ناهمسانگردی تک محور در کل نانوسیم و افزایش وادارندگی و نسبت مربعی می شود.

## فصل ۲:

# سیستم های آنالیز نانوساختارها

## 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 امکان‌پذیر شده است. بسیاری از پژوهشگران به دنبال یافتن ارتباط بین پارامترهای تجربی و خواص بدست آمده از آن‌ها به منظور کاربردی‌تر شدن ساختارها می‌باشند.

در این بخش به معرفی اجمالی روش‌هایی که در این پایان‌نامه برای مشخصه‌یابی نمونه‌ها از روش‌های مختلفی استفاده شده است. این روش‌ها شامل تصاویر ثبت شده از سطح نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۱</sup> (FESEM)، پراش پرتو ایکس<sup>۲</sup> (XRD)، مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی<sup>۳</sup> (VSM) و طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس<sup>۴</sup> (XRF)، می‌باشند.

## ۲-۱- سیستم‌های آنالیز نانوسیم‌های

### ۲-۱-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM :

در میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM، یک پرتو الکترونی به نمونه می‌تابد و با استفاده از الکترون

---

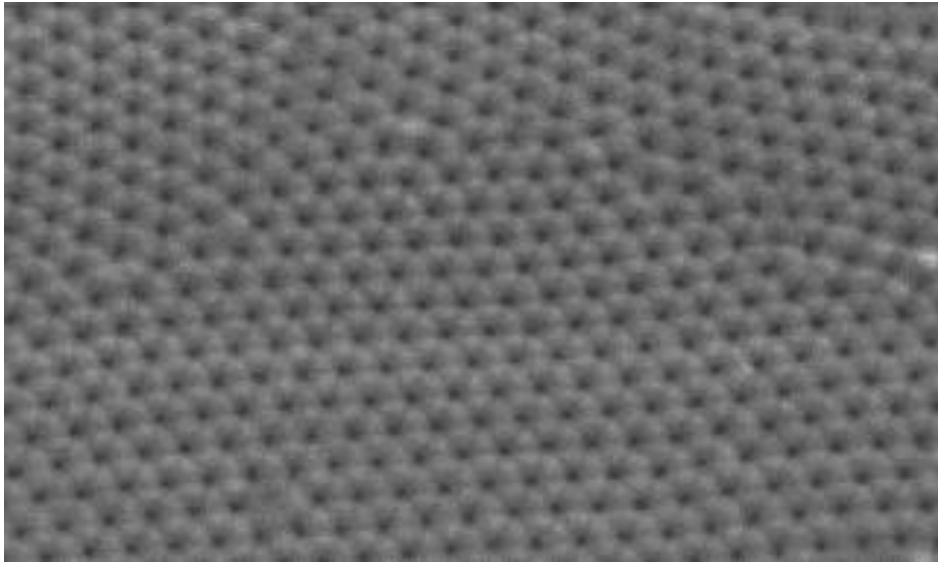
<sup>1</sup> Field Effect Scanning Electron Microscope

<sup>2</sup> X-ray Diffraction

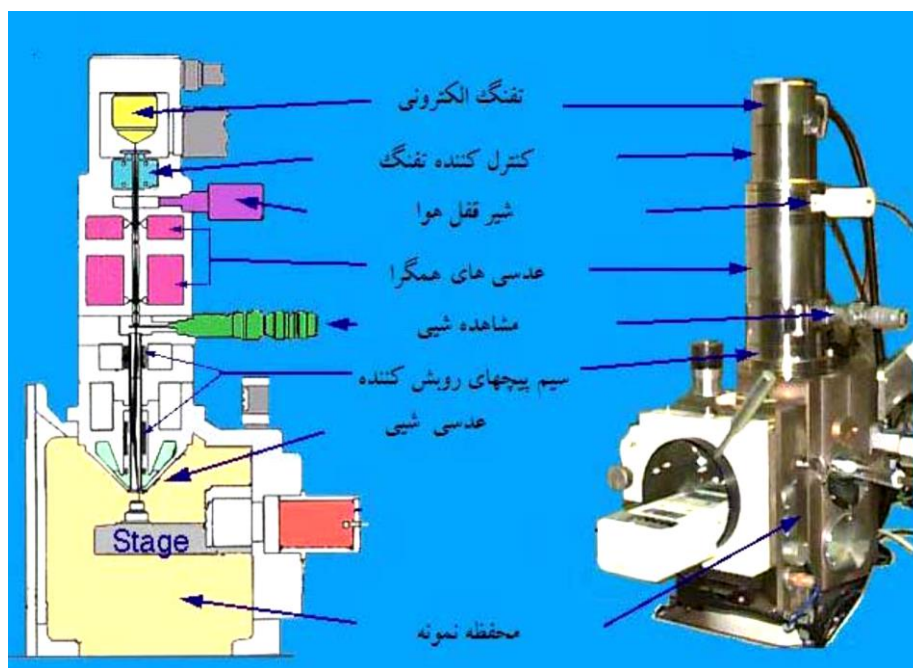
<sup>3</sup> Vibrating Sample Magnetometer

<sup>4</sup> X-ray Fluorescence Spectroscopy

های برگشتی یا ثانویه حاصل از آن تصویر ایجاد می شود. نمونه ای از تصویر گرفته شده از قالب متخلخل آلومینا توسط یک میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. همچنین شکل ۲-۲ اجزاء اصلی SEM را نشان می دهد. منبع الکترونی (تفنگ الکترونی) معمولا از نوع فیلامان ترمویونیکی یا رشته ی تنگستنی است. اما اخیرا استفاده از منابع الکترونی گسیل میدان برای قدرت تفکیک بالاتر ، افزایش یافته است. معمولا الکترون ها بین ۳۰ Kev - ۵ شتاب داده می شوند. سپس دو یا سه عدسی متمرکز کننده پرتو الکترونی را باریک می کنند تا حدی که هنگام برخورد با نمونه قطر آن حدودا بین ۱۰-۲ nm است.



شکل ۱-۲: نمونه ای از تصویر گرفته شده توسط یک میکروسکوپ الکترونی روبشی برای قالب متخلخل آلومینا [۲۷].



شکل ۲-۲: طرحوار یک میکروسکوپ الکترونی SEM همراه با معرفی قسمت های مختلف دستگاه [۲۷].

برای مشخصه یابی سطح نمونه های بدست آمده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی واقع در دانشگاه تهران مدل FESEM HITACHI S.4160 استفاده شد.

بارزترین توانمندی ها و کاربردهای میکروسکوپ الکترونی روبشی عبارت است از:

الف: تصویر گرفتن از سطوح در بزرگ نمایی ۱۰ تا ۱۰۰۰۰۰۰ برابر با قدرت تفکیک در حد ۳ تا ۳ nm (بسته به نمونه)

ب: در صورت تجهیز دستگاه به آشکار ساز پس پراکندگی، میکروسکوپ قادر به مشاهده ی مرز دانه، مشاهده ی حوزه ها در مواد فرومغناطیس، ارزیابی جهت بلورشناسی دانه هایی با قطرهایی به کوچکی ۲ تا ۱۰ میکرومتر است.

پ: با تنظیم مناسب میکروسکوپ از آن می توان برای کنترل کیفیت و بررسی عیوب قطعات نیمه هادی استفاده نمود.



ت: بررسی نمونه های متالوگرافی<sup>۱</sup> در بزرگ نمایی بسیار بیشتر از میکروسکوپ نوری.

و: بررسی مقاطع شکست و سطوح حکاکی عمیق، که مستلزم عمق میدانی بسیار بزرگ تر از حد میکروسکوپ نوری است.

ی: شناسایی مشخصات شیمیایی اجزایی به کوچکی چند میکرون روی سطح نمونه ها، برای مثال فازهای رسوبی.

مواردی که قبل از انجام تصویر برداری توسط SEM باید مورد توجه قرار گیرد عبارت از: اندازه ی نمونه و آماده سازی نمونه می باشد.

محدودیت اندازه توسط طراحی میکروسکوپ های الکترونی روبشی موجود تعیین می شود.

معمولا نمونه هایی به بزرگی ۱۵cm تا ۲۰cm را می توان در میکروسکوپ قرار داد.

مواد غیر هادی معمولا با لایه ی نازکی از طلا، کربن یا آلیاژی از طلا پوشش داده می شوند. باید بین پایه و نمونه اتصال الکتریکی برقرار شود و نمونه های ریز نظیر پودرها باید روی یک فیلم هادی نظیر رنگ آلومینیوم پخش شده و کاملا خشک شوند. نمونه ها باید عاری از مایعاتی با فشا بخار بالا نظیر آب، محلول های پاک کننده ی آلی و فیلم های روغنی باقی مانده باشند.

از میکروسکوپ الکترونی جهت آنالیز شیمیایی مواد نیز استفاده می شود. به این ترتیب که هرگاه الکترون هایی با انرژی بالا به یک نمونه ی جامد برخورد کنند، موجب تولید اشعه ی ایکس مشخصه ی اتم های موجود در نمونه می شود. به هنگام بحث در مورد تشکیل تصویر در SEM این پرتوهای ایکس تا حد زیادی نادیده گرفته می شوند. اگرچه با این کار از حجم عظیمی از اطلاعات صرف نظر می شود با این حال دانشمندان در دهه ی ۱۹۵۰ متوجه این نکته شدند و از آن زمان میکروسکوپ های الکترونی به طور فزاینده ای برای میکرو آنالیز استفاده می شوند. عبارت میکروآنالیز به این معنی است که آنالیز می تواند بر روی مقدار بسیار کوچکی از نمونه یا در بیشتر مواقع بر روی قسمت کوچکی

---

<sup>۱</sup>- Metallography

از یک نمونه ی بزرگتر صورت گیرد. از آن جا که با روش های شیمیایی معمولی و طیف نگاری نمی توان این کار را انجام داد، میکروآنالیز در میکروسکوپ الکترونی به صورت ابزار مهمی برای تشخیص خصوصیات انواع مواد جامد درآمده است. اصولاً دو چیز را می توان از طیف پرتو ایکس منتشر شده توسط هر نمونه تعیین نمود.

الف: اندازه گیری طول موج (یا انرژی) هر پرتو ایکس مشخصه ی منتشر شده که امکان تشخیص عناصر حاضر در نمونه یا انجام آنالیز کیفی را میسر می سازد.

ب: اندازه گیری شدت هر نوع پرتو ایکس منتشر شده در ثانیه، تعیین مقدار عنصر در نمونه یا انجام آنالیز کمی را امکان پذیر می سازد.

## ۲-۱-۲- طیف سنج پراش پرتو ایکس (XRD)<sup>۱</sup>

ناحیه ی پرتو ایکس در طیف الکترومغناطیس در محدوده ی بین پرتو گاما و پرتو فرا بنفش قرار دارد. با استفاده از این ناحیه ی طیفی می توان اطلاعاتی در خصوص ساختار، جنس ماده و نیز تعیین مقادیر عناصر به دست آورد. از این رو پراش پرتو ایکس در فیزیک یا علم مواد کاربرد زیادی دارند. اگر یک دسته الکترون سریع و پر انرژی به یک هدف فلزی در یک لوله ی تخلیه برخورد کند الکترون ها در این برخورد سرعت خود را از دست داده و قسمتی از انرژی جنبشی آن ها به پرتو ایکس تبدیل می گردد. پرتو حاصل که به صورت یک طیف پیوسته ظاهر می شود دارای حداقل طول موج و حداکثر فرکانس است که به حداکثر انرژی الکترون ها وابسته بوده و از رابطه ی زیر پیروی می کند:

$$eV = hv_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\min}} \quad (1-2)$$

---

<sup>۱</sup>- X-Ray Diffraction

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{Ve} = \frac{12400}{V} \text{ \AA}^0 \quad (2-2)$$

در این رابطه  $V$  ولتاژ سرعت دهنده در طول لوله،  $e$  بار الکترون،  $h$  ثابت پلانک،  $v$  فرکانس و  $c$  سرعت نور است.

با افزایش پتانسیل می توان انرژی الکترون ها را به حدی رساند که قادر باشد یک الکترون از تراز انرژی  $K$  اتم هدف خارج کند. در نتیجه الکترون تراز  $L$  جای خالی این الکترون ها را پر می کند و یک فوتون پرتو ایکس خارج می گردد. بدین ترتیب طیف پیوسته ی پرتو ایکس شامل یک خط طیفی با خط ویژه ی عنصر مربوطه خواهد بود که آن را  $K_{\alpha}$  می نامند. انرژی این خط ویژه توسط معادله ی زیر تعیین می گردد:

$$E_{K_{\alpha}} = E_L - E_K \quad (3-2)$$

سایر جهش های الکترونی از ترازهای بالاتر، مانند جهش  $M \rightarrow K$ ، موجب پیدایش خط طیفی دیگری مانند  $K_{\beta}$  می شود.

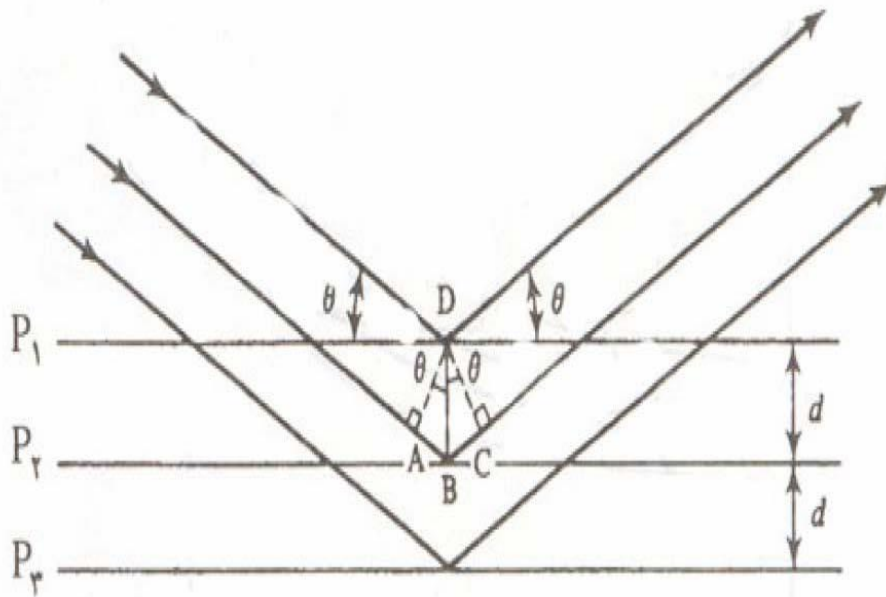
چون طول موج های پرتو ایکس در حدود فواصل بین اتم ها در مواد بلوری است، بنابراین مواد بلوری برای پرتو ایکس می توانند نقش توری پراش را ایفا کنند. در شکل ۲-۳ بخشی از تابش پرتو ایکس به سطح بلور توسط اتم های اولین لایه پخش شده است و قسمت دیگر آن توسط لایه ی دوم پخش می گردد و الی آخر. طبق رابطه ی براگ<sup>۱</sup> پدیده ی بازتابش و پخش تداخل سازنده ی طول موج ها به شرح زیر بیان می شود.

$$\begin{aligned} AB + BC &= n\lambda \\ AB &= BC = d\sin\theta \\ n\lambda &= 2d\sin\theta \end{aligned} \quad (4-2)$$

---

<sup>۱</sup>-Bragg

که در این رابطه  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس،  $\theta$  زاویه پرتوهای بازتابیده شده نسبت به پرتو فرودی،  $d$  فاصله بین صفحات است. رابطه ی اصلی براگ گویای این مطلب است که تقویت پرتو بازتابش شده از دو سطح مختلف بلورها زمانی حاصل می شود که اختلاف دو مسیر برای دو تابش نورانی برابر مضرب کاملی از طول موج باشد. شکل ۲-۳ پراش پرتو ایکس توسط یک بلور را نشان می دهد.



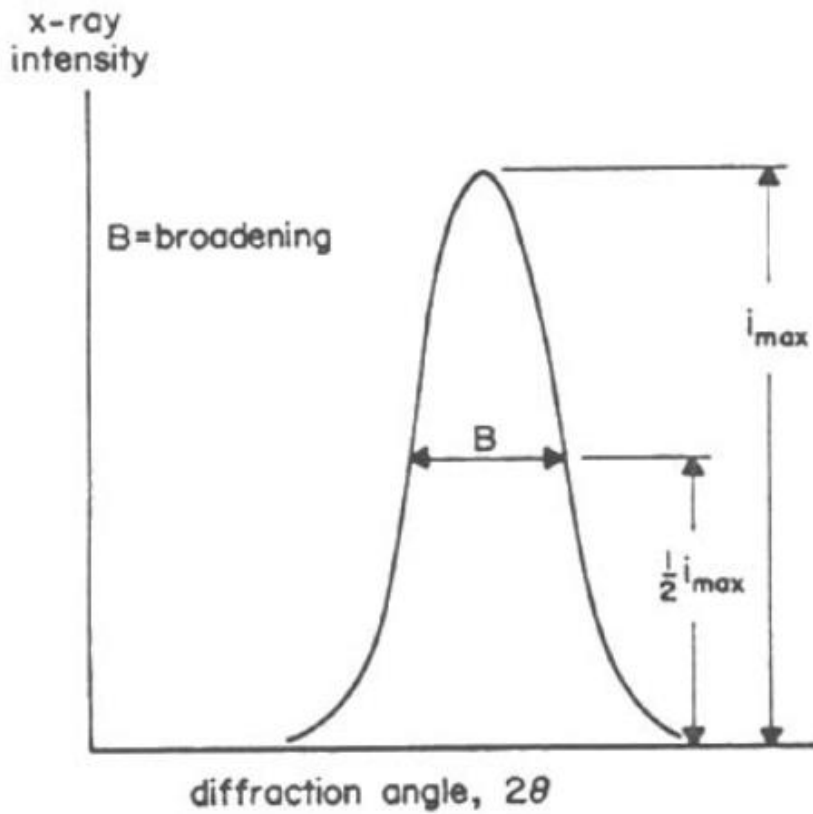
شکل ۲-۳: پراش پرتو X توسط یک بلور [۲۷].

در مواد بلوری، پهنای قله ی پراش اشعه ی ایکس با کاهش ضخامت صفحات بلوری افزایش می یابد. مفید ترین الگو برای استفاده از روش XRD برای محاسبه ی اندازه ی بلورک، استفاده از عرض قله ی در نصف ارتفاع بیشینه است که طرح شماتیک آن در شکل ۲-۴ نشان داده شده است. پهنای قله در نصف ارتفاع به تعداد صفحات انعکاس دهنده ی بلوری بستگی دارد. فرمول شرر<sup>۱</sup>، اندازه ی بلورک را بر حسب پهنای قله ی پراش اشعه ی ایکس در نصف ارتفاع و سایر شرایط پراش می دهد.

<sup>۱</sup> - Scherrer

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta \quad (5-2)$$

در این رابطه  $D$  اندازه بلورک و  $\lambda$  طول موج پرتو  $X$ ،  $\beta$  پهنای قله در نیمه ارتفاع بیشینه که در شکل ۴-۲ نشان داده شده بر حسب رادیان و  $\theta$  زاویه براگ است.



شکل ۴-۲: پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه [۲۷].

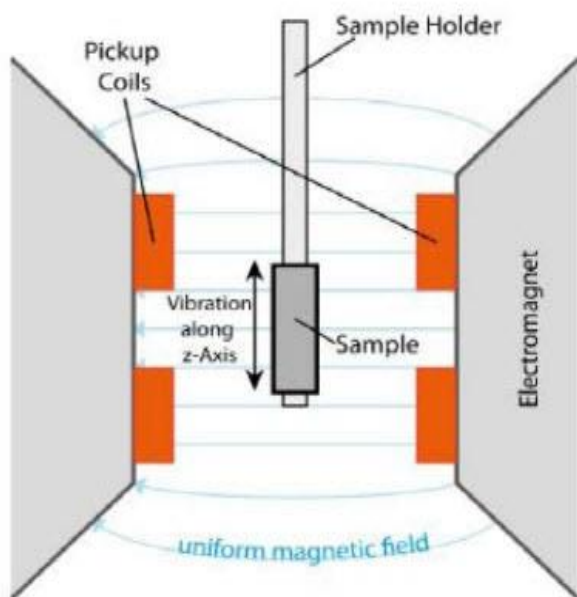
قابل ذکر است برای اندازه گیری دقیق اندازه ی بلورک با استفاده از پهنای قله ی آنالیز XRD، باید اثر کرنش داخلی دانه ها در پهنای قله نیز لحاظ شود.

## ۲-۱-۳- مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM)<sup>۱</sup>

این ابزار به اسم اس فونر ثبت شده و گاهی به آن مغناطیس سنج فونر نیز می گویند. این ابزار بر اساس تغییر شار در یک پیچه به هنگام ارتعاش یک نمونه مغناطیده در نزدیکی آن می باشد. VSM دستگاهی است که از ۴۰ سال پیش تاکنون برای رسم حلقه های پسماند، تغییر مغناطش با زمان و دما مورد استفاده قرار گرفته است. همانطور که در شکل ۲-۷ نشان داده شده است، قسمت اساسی این دستگاه شامل یک آهنربای بزرگ است که یک میدان مغناطیسی قابل توجه ایجاد می کند. به دو قطب این آهنربا دو سیم پیچ متصل است و نمونه به یک پروب متصل است که میتواند نمونه را در راستای عمود بر میدان با فرکانس خاصی به ارتعاش درآورد. با ارتعاش نمونه شار عبوری از سیم پیچها تغییر می کند. این تغییر شار که متناسب با مغناطش نمونه است توسط یک تقویت کننده قفل شونده تقویت شده و به کامپیوتری که تمام فرایند را کنترل می کند، فرستاده می شود. کالیبراسیون مغناطش برای چنین سیستمی بسیار مهم است. برای این کار از یک نمونه که مغناطش آن مشخص است استفاده میشود و سیستم بر اساس آن کالیبره می گردد. قابل ذکر است که نمونه‌ی استاندارد از نظر اندازه و مغناطش باید تا حدی قابل مقایسه با مشخصات نمونه‌های مورد استفاده باشد.

---

<sup>۱</sup> -Vibrating Sample Magnetometer



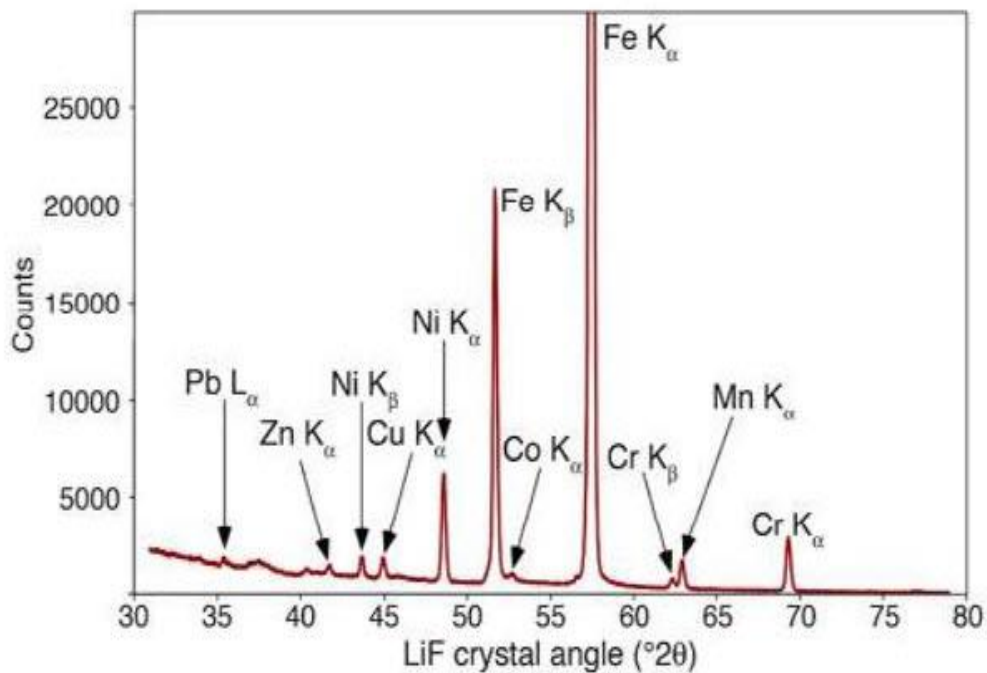
شکل ۲-۵: مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی یا VSM (طرح وار) [۲۸].

## ۲-۱-۴- فلورسانس اشعه ی ایکس (XRF)<sup>۱</sup>

دستگاه XRF، دستگاهی است که برای اندازه‌گیری طول موج و شدت امواج فلورسانس ساطع شده از اتم‌های مختلف در نمونه بکار می‌رود که نتیجه‌ی آن شناسایی نوع و میزان عناصر ماده می‌باشد. سرعت بالای روش، اندازه‌گیری کیفی و نیمه کمی، آنالیز عنصری از عنصر F تا U و قابلیت آنالیز عناصر در مقدار کم از جمله مزایای این روش می‌باشد. این آنالیز به سبب سرعت بالا و عدم مصرف مواد شیمیایی، روش ارزانی نسبت به سایر روش‌های آنالیزی بوده و به علاوه، محیط زیست را نیز آلوده نمی‌سازد. در این روش، نمونه به وسیله‌ی باریکه اشعه ایکس مورد تابش قرار می‌گیرد که این امر منجر به بیرون راندن الکترون‌های لایه‌های درونی از اتم‌های نمونه می‌گردد. الکترون‌های لایه‌ی بیرونی حین بازگشت به لایه‌ی الکترونی خود و به علت تغییر در سطح انرژی بین دو لایه سبب انتشار اشعه ایکس می‌گردد که به تشعشع ثانویه موسوم است. طول موج این اشعه ایکس منحصر به هر یک از

<sup>1</sup> - X-Ray Fluorescence

عناصر موجود در نمونه و شدت انتشار آن متناسب با غلظت آن عناصر در نمونه است. آنچه دستگاه XRF به عنوان طیف رسم می‌کند، تغییر شدت بر حسب زاویه است که طیفی شبیه الگوی شکل زیر می‌باشد.



شکل ۲-۶: طیف رسم شده توسط دستگاه XRF [۲۹].

در این الگو، قله‌ها به پرتوهای مشخصه‌ی عنصرهای گوناگون موجود در نمونه تعلق دارند. به طور معمول برای هر عنصر، قله‌های  $K\alpha$  و  $K\beta$  و برای عنصرهای سنگین حتی  $L\alpha$  در طیف مشخص می‌شود. وقتی که هدف آنالیز کیفی است، طول موج‌هایی که سبب پدید آمدن پیکی در الگو می‌شوند، به کمک رابطه‌ی  $2d\sin\theta = \lambda$  تعیین خواهند شد. مقدار  $d$ ، مربوط به بلور آنالیزکننده و معلوم است. زاویه‌ی  $\theta$  هم در آزمایش تعیین می‌شود، بنابراین می‌توان  $\lambda$  یا طول موج پرتوی مشخصه را تعیین نمود. با مراجعه به جدولی که طول موج مشخصه‌ی همه عناصر در آن موجود است، می‌توان نوع عنصر را تعیین کرد [۲۹]. در شکل ۲-۷ تصویر دستگاه فلورسانس اشعه ایکس مستقر در دانشگاه صنعتی



شاهرود آمده است.



شکل ۲-۷: دستگاه XRF مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود.



## فصل ۳:

# روش های ساخت نانوسیم ها

## مقدمه

نانو سیم ها ساختارهایی یک بعدی هستند که در یک جهت رشد یافته اند و در دو جهت دیگر محدود شده اند. چند تفاوت اساسی میان سیم معمولی و نانوسیم وجود دارد. اول اینکه در سیم معمولی طول موج فرمی  $\lambda_F$  ناشی از امواج بلوخ الکترون های رسانشی از مرتبه  $0.1 \text{ nm}$  است. این طول موج کوتاه ناشی از چگالی زیاد بارهای فضایی است. تفاوت دیگر در پویش متوسط آزاد الکترون ها ( $L$ ) است. که برای پراکندگی های الاستیک و غیر الاستیک مورد محاسبه قرار می گیرد. در یک فلز داریم:

$$\frac{L}{\lambda_F} \gg 1 \quad (1-3)$$

در نانو سیم ها پراکندگی الاستیک بیشتر ناشی از پراکندگی در مرز حوزه ها ست و اگر عرض نانو سیم به حد کافی کاهش یابد پراکندگی مرزی ویژگی های رسانشی نانو سیم را به شدت تحت تاثیر قرار می دهد [۳۰].

## ۳-۱- روشهای ساخت آرایه ای از نانو سیم ها

به طور کلی دو روش جهت ساخت نانو سیم ها به صورت آرایه ای وجود دارد [۳۱]:

الف: روش های متکی بر لیتوگرافی

ب: قالب سازی.

در روش اول از لیتوگرافی نوری<sup>۱</sup> (PL)، لیتوگرافی باریکه الکترونی<sup>۲</sup> (EBL<sup>۲</sup>)، لیتوگرافی باریکه

یونی<sup>۳</sup> (IBL<sup>۳</sup>)، لیتوگرافی توسط میکروسکوپ های روبشی و ساخت مهر و جوهر استفاده می شود. روش

---

<sup>۱</sup> Photo Lithography

<sup>۲</sup> Electron Beam Lithography

<sup>۳</sup> Ion Beam Lithography

دوم بر پایه‌ی ساخت قالب‌های مثبت و منفی است که طی آن ممکن است قالب مثبت باشد یعنی استوانه‌ای باشد که سیم حول آن رشد می‌کند، مانند رشته‌های DNA یا نانوتیوب‌های کربنی. همچنین ممکن است قالب منفی باشد که در آن قالب به صورت حفره است و سیم در داخل آن رشد می‌یابد. در این روش می‌توان از قالب‌هایی استفاده کرد که حفره‌های ایجاد شده در آن‌ها حاصل سونش یونی است یا حفره‌ها در نتیجه‌ی آندیزاسیون قالب در یک سلول الکتروشیمیایی و با الکترولیت مناسب است یا اینکه حفره‌ها در قالب‌های کوپلیمر ایجاد شده‌اند.

### ۳-۱-۱- معرفی و ویژگی‌های روش لیتوگرافی

از جمله روش‌های ساخت نانو سیم‌ها با رویکرد بالا به پایین، ساخت توسط لیتوگرافی است. دقت نانو سیم‌های ساخته شده در این روش بسیار بالاست ولی از طرف دیگر هزینه‌ی ساخت نیز زیاد است. در شکل ۳-۱ روش‌های مختلف لیتوگرافی نشان داده شده است، در یک نگاه کلی انواع روش‌های لیتوگرافی به دو رده‌ی کلی طبقه‌بندی می‌شوند [۳۲].

الف: لیتوگرافی با روش‌های افزایشی<sup>۱</sup>

ب: لیتوگرافی با روش‌های کاهش‌ی<sup>۲</sup>

در روش افزایشی داریم:

الف: انباشت رزیست<sup>۳</sup> بر روی بستر.

ب: الگودهی رزیست توسط تابش مناسب.

پ: سونش رزیست.

ت: انباشت ماده‌ی مورد نظر.

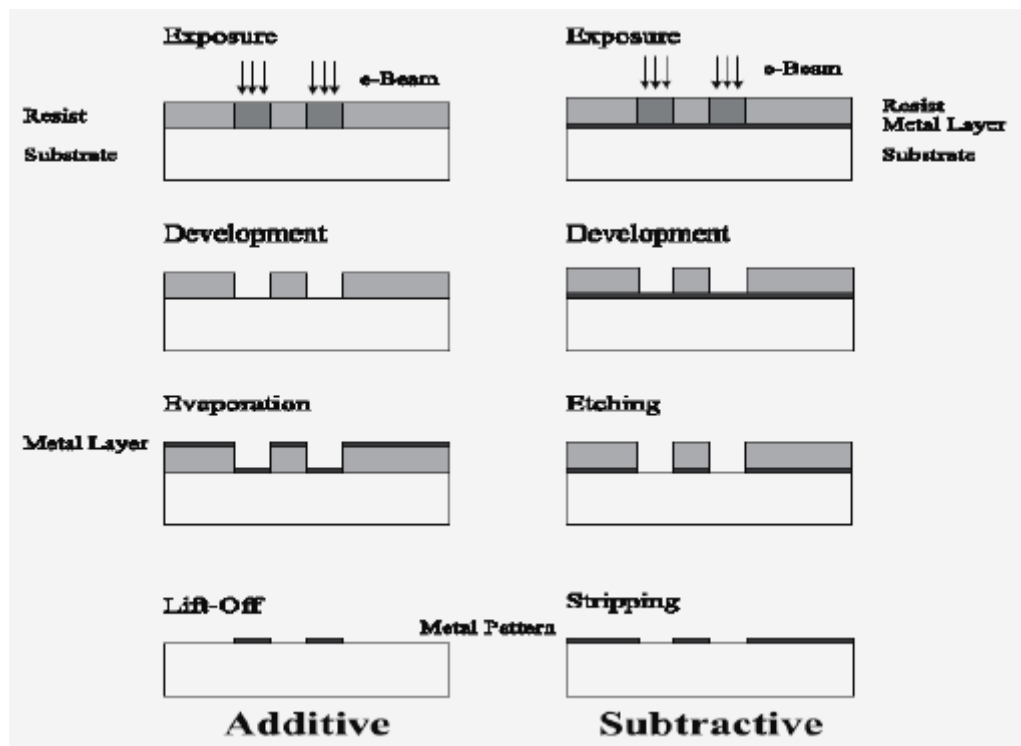
---

<sup>۱</sup> -Additive method

<sup>۲</sup> -Subtractive method

<sup>۳</sup> -Resists

- و: حذف رزیست و قسمت های اضافی توسط سونش
- در روش کاهشی مراحل انجام کار به ترتیب زیر است [۳۲].
- الف: انباشت لایه‌ی فلزی بر روی بستر.
- ب: انباشت لایه‌ی رزیست.
- پ: الگودهی لایه‌ی رزیست توسط تابش.
- ت: سونش رزیست مناطق الگودهی شده.
- و: سونش خشک ماده‌ی مورد نظر در نواحی که باید ماده حذف شود.
- ه: سونش رزیست پرتو نخورده .



شکل ۳-۱: روش های مختلف لیتوگرافی [۳۳].

الگودهی رزیست توسط تابش پرتوهای نوری، الکترونی یا یونی انجام می شود. با توجه به نوع پرتو مورد استفاده روش های مختلف لیتوگرافی را طبقه بندی می کنند.

## ۳-۲- روش های متکی بر قالب سازی

در این روش ها قالب های حفره دار جهت انباشت مواد و ساخت نانو سیم، با روش های مختلفی ساخته می شوند.

الف: قالب های کوپلیمری.

ب: قالب های ساخته شده توسط سونش یونی میکا یا پلاستیک.

پ: قالب های ساخته شده توسط آندایز آلومینیوم.

## ۳-۲-۱- قالبهای کوپلیمری

طی این روش از کوپلیمرهایی استفاده می شود که ترکیبی از پلی استایرن<sup>۱</sup> و پلی متیل متاکریلات<sup>۲</sup> است. زمانی که کسر حجمی استایرن ۰/۷۱ است، کوپلیمر در آرایه ای از استوانه های پلی متیل متاکریلات به قطر ۱۴ nm قرار می گیرد. این استوانه ها به صورت شش گوشه و در میان پلی استایرن قرار می گیرند. ضخامت این قالب های کوپلیمری در حدود ۱ μm است. با توجه به شکل ۳-۱ مراحل انجام کار جهت آماده سازی قالب حفره دار کوپلیمری به ترتیب زیر است [۳۴].

الف: از نوعی پلاستیک عایق حرارت به نام کاپتون<sup>۳</sup> آلومینیوم و طلا در طرفین قالب استفاده می شود.

ب: کوپلیمر در دمای  $165^{\circ}C$  به مدت ۱۴ ساعت تحت میدان الکتریکی بازپخت می شود. میدان الکتریکی موجب می شود تا حوزه های میکرونی استوانه ای شکل موجود در قالب در راستای میدان

قرار گیرند. میدان اعمالی در حدود  $30-40 \frac{V}{\mu m}$  است.

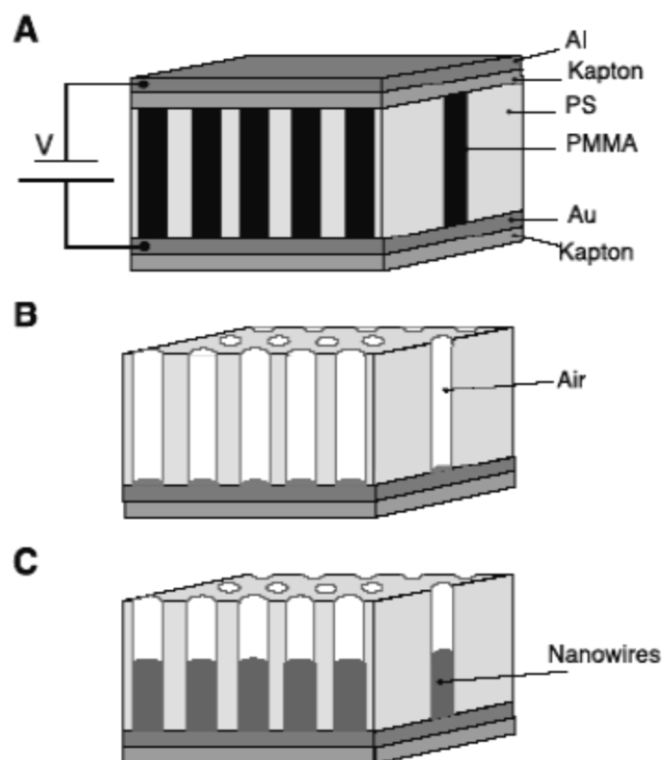
---

<sup>۱</sup>-Polystyrene(PS)

<sup>۲</sup>-Polymethylmethacrylate (PMMA)

<sup>۳</sup>-Kapton

پ: دمای قالب بدون اینکه میدان الکتریکی اعمالی برداشته شود تا دمای اتاق پایین آورده می شود.  
 ت: الکتروود بالایی برداشته می شود و قالب در معرض اشعه ی ماوراء بنفش قرار می گیرد.  
 و: استوانه های ایجاد شده از پلی متیل متاکریلات توسط اسید استیک مورد سونش قرار می گیرند و در نتیجه حفره هایی آرایه ای، موازی و هم اندازه در سطح قالب ایجاد می شوند که برای انباشت الکتروشیمیایی dc مناسب است [۳۴].



شکل ۳-۲: طرحواره‌ای از ساخت قالب کopolyمیری حفره دار و ایجاد نانو سیم در داخل آن توسط انباشت الکتروشیمیایی [۳۴].

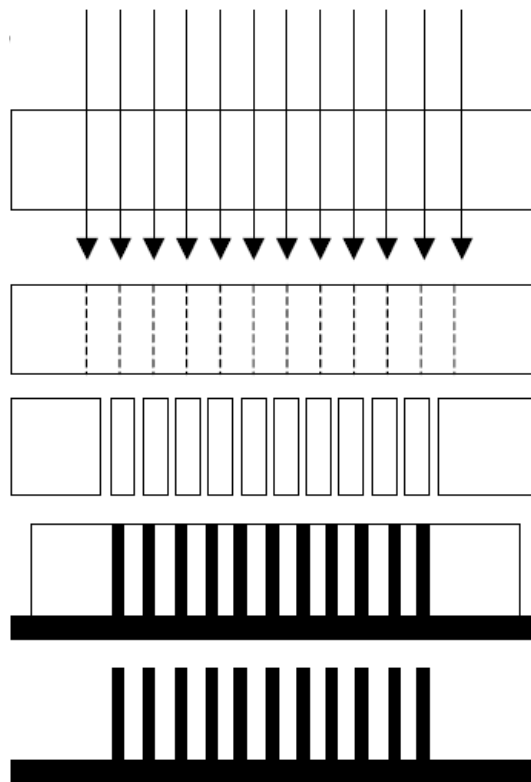
حفره هایی که از طریق قالب های کopolyمیری به وجود می آیند چگالی کمی دارند ولی به علت امکان استفاده از ولتاژ مستقیم جهت انباشت الکترو شیمیایی، رشد تک بلور نانو سیم ها میسر است.

### ۳-۲-۲- قالب های تهیه شده توسط سونش یونی

در این روش صفحات میکا یا پلاستیک توسط ذرات باردار پر انرژی بمباران می شود و طی آن



حفره هایی در این صفحات به وجود می آید. این حفره ها جهت رشد نانو سیم های مختلف مناسب هستند. به دلیل باز بودن طرفین حفره ها از روش انباشت الکتروشیمیایی با ولتاژ مستقیم می توان استفاده کرد [۳۵]. ساخت نانو سیم ها با چنین روشی منجر به نانوسیم هایی با ساختار تک بلور می شود که از محاسن این روش است. از معایب این روش نیز می توان به همراستا نبودن حفره های ایجاد شده و پراکندگی نامنظم حفره ها در سطح قالب اشاره کرد که به آرایه ای بی نظم از نانوسیم ها منجر می شود. از طرف دیگر افت و خیز در اندازه ی قطر حفره های ایجاد شده نیز زیاد است. در شکل ۳-۳ طرحواره ای از مراحل تکنیک ساخت قالب های حفره دار پلیمری توسط سونش یونی آمده است.



شکل ۳-۳: طرحواره ای از مراحل تکنیک ساخت قالب های حفره دار پلیمری توسط سونش یونی، الف) رد گذاری توسط یون ها، ب) قالب ردگذاری شده، پ) سونش مناطق رد گذاری شده، ت) انباشت و ساخت نانوسیم ها در قالب، و) آزاد کردن نانو سیم ها از قالب [۳۵].

### ۳-۲-۳- قالب های تهیه شده از آلومینای حفره دار

آلومینای حفره دار توسط آندایز آلومینیوم تحت ولتاژ ثابت و در مجاورت یک محلول اسیدی به دست می آید. اغلب محلول های مورد استفاده جهت آندایز، اسید سولفوریک، اسید اکسالیک، اسید فسفریک یا ترکیبی از این سه اسید است. ولتاژ به کار رفته جهت آندایز توسط این سه اسید نیز در بازه ی ۸ تا ۱۹۵ ولت قرار دارد. در این روش حفره های ایجاد شده تنها از یک طرف باز خواهند بود میزان نظم (شش گوشه بودن) بین حفره ها در آلومینای آندایز شده شدیداً به نوع اسید و ولتاژ آندایز بستگی دارد.

به طور کلی دو تکنیک عمده در ساخت آلومینای حفره دار به روش آندایز وجود دارد که عبارتند از: آندایز نرم و آندایز سخت.

در آندایز نرم ولتاژ مورد نیاز برای ساخت آرایه های منظم توسط اسید های مختلف مقدار بهینه شده ای دارد که به ترتیب عبارتند از: ۲۵ ولت برای اسید سولفوریک، ۴۰ ولت برای اسید اکسالیک و ۱۹۵ ولت برای اسید فسفریک [۳۶]. فراتر از این ولتاژها فرایند منجر به آرایه های منظم نمی شود و حفره های نامنظم ایجاد می کند. در این روش سرعت حفاری در قالب پایین است و جهت به دست آوردن نظم آرایه ای مناسب نیاز به آندایز دو مرحله ای وجود دارد که متعاقباً در این خصوص توضیح داده خواهد شد. مزیت این روش نسبت به روش آندایز سخت قابلیت ساخت حفره هایی با قطر کوچک تر است. در شکل ۳-۴ تصویر SEM از آلومینای آندایز شده به روش آندایز نرم توسط اسید سولفوریک آمده است.

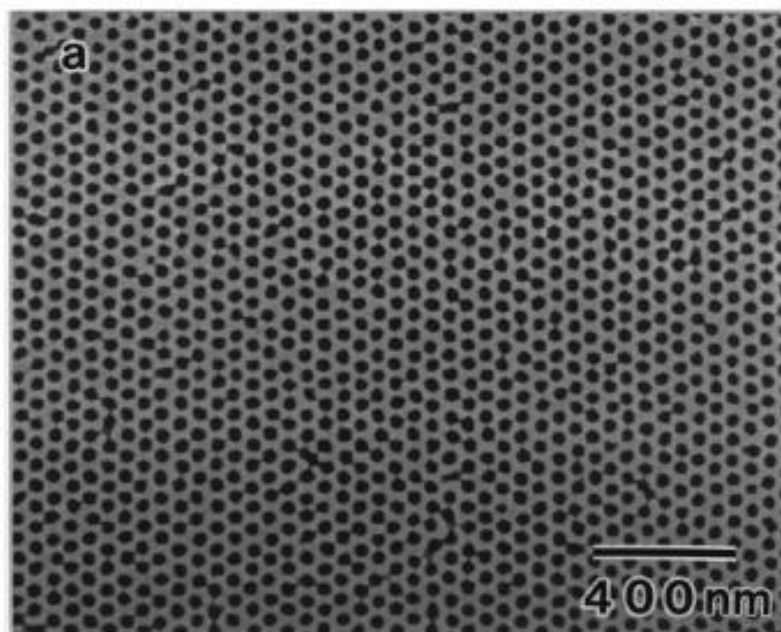
جهت استفاده از آندایز سخت ابتدا باید نمونه تحت آندایز نرم قرار گیرد. مدت لازم برای این کار باید به حدی باشد که یک لایه از اکسید آلومینیوم به ضخامت حداقل ۴۰۰ نانومتر بر سطح نمونه تشکیل شود. این لایه در اصطلاح لایه ی محافظتی نامیده می شود. سپس ولتاژ آندایز به آهستگی و با نرخ  $0.5-0.9 \text{ Vs}^{-1}$  تا ولتاژ هدف که برای اسید اکسالیک در حدود ۱۵۰-۱۰۰ ولت است، افزایش داده می شود. تحت این شرایط نظم بلندبرد خوبی در حفره ها در زمان کوتاهی ایجاد می شود [۳۷].

بر حسب اسید مورد استفاده جهت آندایز نرم (اسید سولفوریک، اکسالیک، فسفریک) سه رژیم متفاوت جهت رشد حفره در آلومینا وجود دارد. ویژگی های آلومینای حفره دار تولید شده توسط اسیدهای فسفریک، اکسالیک و سولفوریک در این آندایز به صورت زیر است:

الف: اسید فسفریک جهت ساخت آرایه ای از حفره ها با قطر و فاصله ی بین حفره ای بزرگ (۵۰۰ نانومتر) مناسب است. ولتاژ مورد نیاز جهت آندایز نسبت به سایر اسیدها بالاتر و در حدود ۱۹۵ ولت است

ب: آندایز توسط اسید اکسالیک حفره هایی با فاصله ی حدودی ۱۰۰ نانومتر ایجاد می کند. ولتاژ بهینه ی مورد استفاده در این حالت حدود ۴۰ ولت می باشد.

پ: انجام یک آندایز پایدار توسط اسید سولفوریک بسیار سخت است. ولتاژ مورد استفاده در این اسید نسبت به سایر اسیدها پایین تر است و در حدود ۲۵ ولت می باشد. فاصله ی بین حفره ای به دست آمده در این روش تحت شرایط آندایز نرم در حدود ۶۳ نانومتر است.



شکل ۳-۴: تصویر SEM از آلومینای آندیز شده به روش آندایز نرم توسط اسید سولفوریک ۰/۳ مولار تحت ولتاژ ثابت ۲۵ ولت و در دمای  $17^{\circ}\text{C}$  [۳۸].

### ۳-۳- فرآیند آندایز

روی سطح آلومینیوم در مجاورت هوا و آب یک لایه‌ی اکسیدی با ضخامتی حدود ۲ تا ۵ نانومتر تشکیل می‌گردد که واکنش‌های آن به صورت زیر می‌باشد:



آندایز آلومینیوم در واقع عبارت از قرار دادن ورقه‌ی آلومینیوم در یک محلول اسیدی است که باعث می‌شود تا یک لایه‌ی ضخیم در حد چند میکرون بر روی آلومینیوم خالص تشکیل شود. یکی از ویژگی‌های این لایه خاصیت تخلخل آن است که شامل تعداد زیادی از حفره است. برای ایجاد حفره‌ها در یک ساختار شش گوشه‌ی تنگ‌پیکیده منظم درون فیلم آلومینای آندی، مراحل مختلفی طی می‌شود که در ذیل به شرح آنها می‌پردازیم.

### ۳-۳-۱- آماده سازی بستر پیش از آندیزاسیون

برای دستیابی به لایه اکسید متخلخل نظم یافته به یک لایه آلومینیومی با درجه خلوص بالا (۹۹/۹۹٪) نیاز است. در حقیقت وجود اتم‌های ناخالص در ورقه‌ی آلومینیوم که دارای اندازه و حجم‌های متفاوت هستند ممکن است سبب ایجاد تنش‌های داخلی در طی فرایند آندیزاسیون شود که در نهایت به تشکیل ساختارهای ناقص در قالب آلومینای متخلخل انجامد. از این رو پس از تهیه یک ورقه آلومینیوم خالص (۹۹/۹۹٪) با ضخامت چند دهم میلیمتر به منظور چربی‌زدایی و دفع آلودگی‌های سطح نمونه، در داخل استون به مدت ۳ الی ۴ دقیقه توسط ارتعاشات فراصوت<sup>۱</sup> کاملاً تمیز می‌گردد و سپس با آب دوبار تقطیر شستشو داده می‌شود. جنسکی<sup>۲</sup> و همکاران وی در سال

<sup>۱</sup> Ultrasonic vibration

<sup>۲</sup> Jessensky

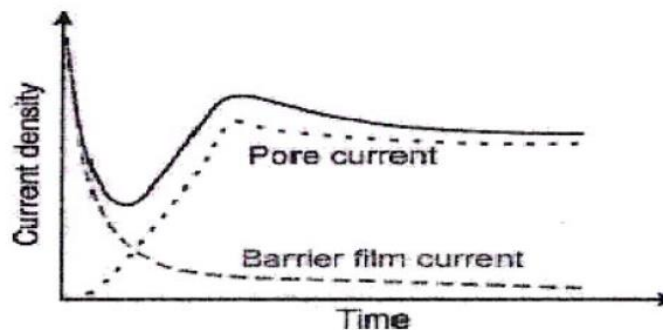
۱۹۹۸ گزارش کرده‌اند که تابکاری نمونه تمیز شده قبل از انجام آندایز نیز اهمیت دارد، به گفته‌ی آنها عمل تابکاری حداقل به مدت ۳ الی ۴ ساعت در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  تحت اتمسفر نیتروژن انجام می‌شود، این عمل سبب رفع نواقص و دررفتگی‌های در شبکه، آزادسازی تنش و کرنش‌های سطحی نمونه و ترفیع رشد دانه‌ای می‌گردد [۳۹]. سپس برای ایجاد یک سطح آینه‌ای و صیقلی با استفاده از فرایند الکتروپولیش شیمیایی سطح آلومینیوم در مقیاس نانومتری صاف می‌شود که ادعا شده است بدون الکتروپولیش سطح، اصلاً نظمی در رشد حفره‌ها دیده نخواهد شد و یا حفره‌های منظم شده کوچک خواهند بود [۳۹]. به طور معمول الکتروپولیش در محلول اسید پرکلریک  $\text{HClO}_4$  و اتانول که به نسبت حجمی یک به چهار مخلوط شده‌اند در یک جریان مستقیم  $100\text{mA/cm}^2$  به مدت ۳ الی ۴ دقیقه انجام می‌شود. نتیجه فرایند الکتروپولیش ایجاد یک سطح کاملاً درخشان و بدون هیچ لایه‌ی اکسیدی می‌باشد.

### ۳-۲- آندیزاسیون آلومینیوم

پس از آماده‌سازی بستر، سطح آلومینیوم پولیش شده، برای تولید آلومینای حفره دار در محیط اسیدی با pH پایین مانند اسید سولفوریک، اکسالیک و فسفریک آندایز می‌شود. نوع الکترولیت و غلظت آن، ولتاژ و دمای حمام آندی در اندازه‌ی حفره‌های ایجاد شده تأثیر زیادی دارد. فرایند آندایز در یک سلول الکتروشیمیایی انجام می‌گیرد به نحوی که نمونه‌ی آلومینیوم در سلول به عنوان الکتروود آند در نظر گرفته می‌شود و الکترودهایی از جنس پلاتین یا گرافیت و یا آلومینیوم معمولی به عنوان کاتد استفاده می‌گردد. با آندایز آلومینیوم تحت ولتاژ ثابت و در مجاورت یک الکترولیت اسیدی، قالب آلومینای حفره‌دار بدست می‌آید. آلومینای حفره‌دار دارای حفره و لایه‌ی سدی می‌باشد.

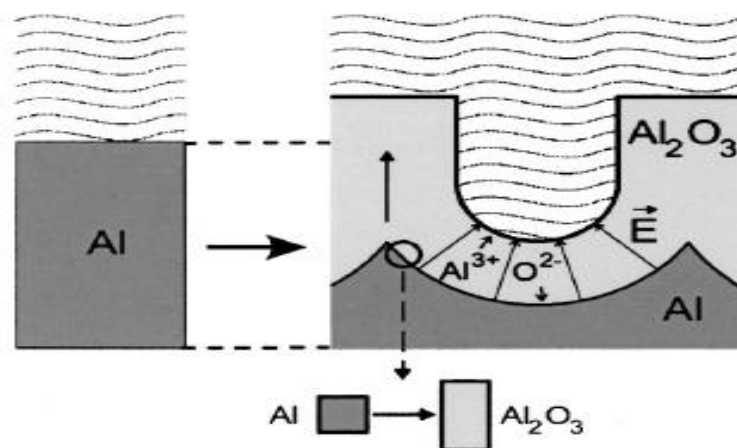
در شروع آندایز به دلیل مسطح بودن سطح آلومینیوم و ناچیز بودن مقاومت الکتریکی، جریان بالایی از نمونه عبور می‌کند، اما پس از مدت زمان کوتاهی، به دلیل تشکیل یک لایه‌ی اکسید بر روی سطح آلومینیوم و افزایش مقاومت الکتریکی سطح، جریان عبوری از نمونه به شدت کاهش می‌یابد اما

به دلیل وجود ناهموازی‌های به جا مانده از الکتروپولیش و تمایل به حل شدن لایه‌ی اکسید از نقاط گود شده‌ی اولیه، اکسید در این نقاط درون الکترولیت حل شده و حفره‌هایی در سطح ایجاد می‌گردد که در اثر آن جریان به دلیل تشکیل حفره به تدریج افزایش می‌یابد. حاصل رقابت بین افزایش جریان ناشی از تشکیل حفره و کاهش جریان حاصل از تشکیل لایه‌ی اکسید، باعث پایداری جریان کل می‌شود که ناشی از جمع چگالی جریان رشد حفره‌ها و جریان ناشی از رشد لایه‌ی سدی می‌باشد و جریان در یک مقدار تعادلی ثابت می‌ماند. این روند را در شکل ۳-۵ مشاهده می‌کنید.



شکل ۳-۵: منحنی جریان آندایز بر حسب زمان [۴۰].

در طول فرآیند آندیزاسیون بین الکترودها ولتاژ ثابتی اعمال می‌شود. بنابراین جهت خطوط میدان الکتریکی اعمال شده عمود به سطح نمونه (آند) و به طرف کاتد می‌باشد.



شکل ۳-۶: تصویری از یک حفره در هنگام آندایز [۴۱].

این میدان اعمالی، انحلال لایه سدی را افزایش داده و رشد حفره‌ای را میسر می‌سازد. رشد حفره‌ها عمود به سطح می‌باشد، هر گاه رشد اکسید در فصل مشترک اکسید/ فلز با انحلال اکسید/ الکترولیت به تعادل برسد واکنش‌های شیمیایی مکانیزم آندایز به شکل زیر است:

الف): اکسیداسیون در مرز اکسید/ فلز به واسطه‌ی مهاجرت یون‌های حاوی اکسیژن ( $\text{OH}^-$  یا  $\text{O}^{2-}$ ) از الکترولیت :



ب): انحلال لایه‌ی اکسیدی و تشکیل حفره:

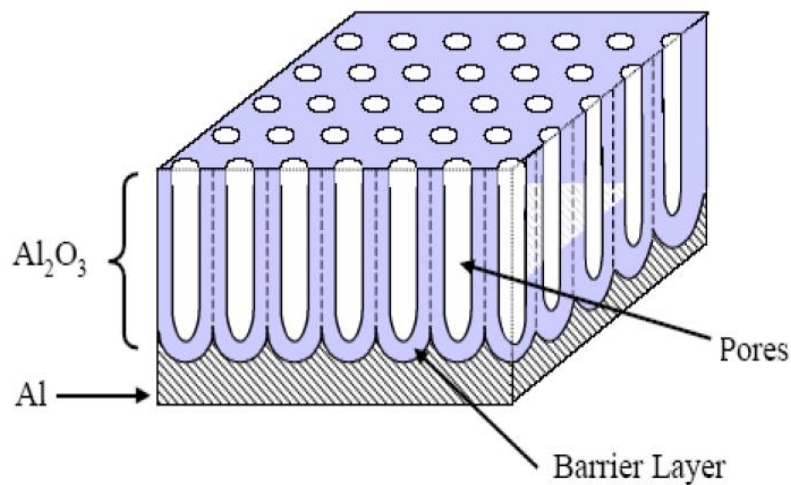


تعدادی از الکترون‌ها به داخل الکترولیت برگشته و با ترکیب شدن با یون‌های  $\text{H}^+$ ، گاز هیدروژن در کاتد آزاد می‌شود [۴۱]. در طول فرآیند آندیزاسیون به دلیل ولتاژ ثابت بین کاتد و آند جهت خطوط میدان الکتریکی اعمال شده عمود به سطح نمونه (آند) و به طرف کاتد می‌باشد، میدان اعمالی انحلال لایه‌ی اکسید سدی را افزایش می‌دهد و باعث رشد حفره‌ای می‌شود و با افزایش زمان آندایز طول حفره‌ها افزایش می‌یابد.

با توجه به اینکه حجم آلومینا، بیشتر از آلومینیوم است، این افزایش حجم، تنش زیادی را در حین آندایز در سیستم ایجاد می‌کند. بنابراین هر حفره حداکثر فاصله را از حفره‌ی دیگر می‌گیرد تا نیروی تنشی را خنثی کند که منجر به آرایش شش وجهی تنگ پکیده<sup>۱</sup> در حفره‌ها می‌شود. در شکل ۳-۷ طرحواره‌ای از یک قالب اکسید آلومینای آندی آمده است.

---

<sup>۱</sup> -Hexagonal close-packed



شکل ۳-۷: نمایی از قسمت‌های تشکیل دهنده قالب اکسید آلومینای آندی [۴۲].

کیفیت آلومینای حفره‌دار شده به شدت متأثر از شرایط ساخت می‌باشد، به طور کلی دو روش

عمده در ساخت آلومینای حفره به روش آندایز وجود دارد که عبارتند از:

الف): آندایز نرم

ب): آندایز سخت

الف) آندایز نرم (آندایز دو مرحله‌ای): در فرآیند آندیزاسیون یک مرحله‌ای که در بخش قبلی توضیح داده شد حفره‌ها به صورت کاتوره‌ای و تصادفی روی سطح آلومینیوم تشکیل می‌شوند. آرایش حفره‌ها با گذشت زمان منظم می‌شوند. سپس تحت سونش شیمیایی لایه‌ی اکسید ایجاد شده در مرحله اول آندایز حذف می‌شود. اثر حفره‌ها به صورت طرح شش گوشه‌ی، بر روی نمونه باقی می‌ماند. در مرحله‌ی دوم آندایز در شرایطی کاملاً یکسان با آندایز مرحله‌ی اول انجام می‌شود و در زمان کمتری، آرایش کاملاً منظم از حفره‌ها بدست می‌آید.

ب) آندایز سخت: در این روش، با توجه به نوع الکترولیت، نمونه به مدت ۵ الی ۱۱ دقیقه تحت آندایز نرم قرار می‌گیرد تا لایه اکسید آلومینیوم ضخیم شود تا بتواند جریان‌های بالا در طول آندایز سخت را



تحمل کند. سپس ولتاژ با یک آهنگ مشخص ( $0.9-0.5 \text{ Vs}^{-1}$ ) زیاد می‌شود. در حین افزایش ولتاژ، در یک ولتاژ مشخص ناگهان جریان آندایز افزایش می‌یابد و پس از مدتی، به طورنمایی تحت ولتاژ ثابت هدف کاهش می‌یابد.

### ۳-۴- وابستگی پارامترهای قالب آلومینا به شرایط مختلف موجود در حین فرایند آندایز

**فاصله میان حفره‌ای ( $D_{int}$ ):** فاصله بین حفره‌ای در ساختار آلومینای آندی متخلخل طبق

رابطه‌ی زیر به‌طور خطی به ولتاژ رشد لایه‌ی اکسیدی وابسته است. در این رابطه  $D_c$  فاصله بین حفره‌ای بر حسب نانومتر،  $U$  ولتاژ آندایز بر حسب ولت و  $\lambda c$  ثابت تناسب و مقدار آن برای آندایز نرم تقریباً برابر  $2/5$  نانومتر بر ولت و برای آندایز سخت، در محدوده‌ی  $2-1/5$  نانومتر بر ولت می‌باشد

$$D_c = \lambda c \cdot U \quad (4-3)$$

**درصد حفره‌ای شدن ( $P$ ):** درصد حفره‌ای شدن برابر است با نسبت مساحت یک حفره به

مساحت یک سلول در قالب آلومینا و به طور کلی مقدار این پارامتر در آندایز نرم برابر  $10\%$  می‌باشد. رابطه‌ی تجربی زیر وابستگی این پارامتر را به قطر حفره و فاصله‌ی میان حفره‌ای نشان می‌دهد [۴۳].

$$P = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left( \frac{r}{D_c} \right)^2 \times 100\% \quad (5-3)$$

**چگالی حفره‌ها ( $n$ ):** چگالی حفره‌ها برابر با تعداد حفره‌ها در واحد سطح بستر آلومینا می‌باشد که

نسبت معکوس با مربع ولتاژ اعمالی در فرایند آندایز دارد [۴۳]:

$$n = \frac{10^{14}}{P_h} = \frac{2 \times 10^{14}}{\sqrt{3} D_c^2} = \frac{2 \times 10^{14}}{\sqrt{3} \lambda_c^2 U^2} = \frac{18.475 \times 10^{12}}{U^2} \quad (6-3)$$

**قطر حفره‌ها ( $D_p$ ):** یکی از پارامترهای مهم قالب آلومینا که در پیدایش خواص مغناطیسی

نانوسیم‌ها نقش اساسی دارد، قطر نانو حفره‌ها می‌باشد. نوع الکترولیت و میزان ولتاژ اعمالی در حین

فرایند دو عامل مهم در کنترل قطر حفره هستند. 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<sup>۱</sup> و همکارانش ارائه شد این وابستگی خطی را نشان می‌دهد [۴۳].

$$Dp = \lambda p U \quad (7-3)$$

$\lambda p$  ثابت و برای آندایز نرم و سخت به ترتیب برابر ۹ و ۲ نانومتر بر ولت است.

**ضخامت لایه سدی ( $D_b$ ):** بین لایه‌ی اکسید حفره دار و بستر آلومینیوم یک لایه‌ی اکسید بدون حفره وجود دارد که به لایه‌ی سدی معروف است. ضخامت لایه‌ی سدی تقریباً برابر با نصف فاصله‌ی بین حفره‌ها محاسبه می‌شود [۴۳].

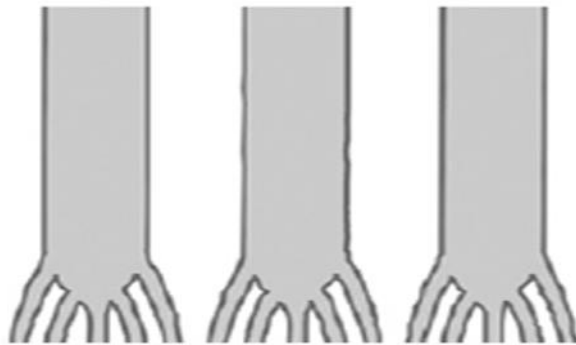
$$D_b = D_{int}/2 \quad (9-3)$$

از آن جایی که ضخامت لایه‌ی سدی عایق به میزان ولتاژ اعمالی در هنگام آندایزاسیون بستگی دارد، با افزایش مقدار ولتاژ آندایز متناسب با الکترولیت، ضخامت آن نیز افزایش می‌یابد. بنابراین در مرحله انباشت نانوسیم‌ها برای برقراری جریان نیاز به اعمال اختلاف پتانسیل قوی می‌باشد که این امر موجب ایجاد یک تنش گرمایی به سطح اکسید حفره‌دار و اختلال در فرایند انباشت خواهد شد [۴۴]. لذا قبل از انجام فرایند الکتروانباشت به منظور کاهش مقاومت لایه سدی و عبور آسان الکترون‌ها و قرار گرفتن یون‌های فلزی درون حفره‌ها لازم است که ضخامت لایه سدی کاهش یابد. در شکل ۳-۸ طرحی از شاخه شاخه شدن نانوحفره‌ها در فرایند آندایز آمده است، که این شاخه شاخه شدن توسط نازک سازی برطرف می‌شود. نازک سازی لایه‌ی سدی، روی درصد پرشدگی حفره‌ها و کیفیت انباشت تأثیرگذار است. به این منظور تاکنون روش‌های مختلفی برای نازک سازی لایه سدی معرفی شده است که از میان آن‌ها روش آندایز غیر تعادلی به دلیل خواص ویژه‌ی آن مورد توجه بسیاری واقع شده

<sup>1</sup> Palibroda

است. در این روش پس از انجام آندایز مرحله‌ی دوم با استفاده از این نکته که ضخامت لایه سدی متناسب با مقدار ولتاژ اعمالی است، با آهنگ مشخصی ولتاژ کاهش پیدا می‌کند، بنابراین با کاهش ولتاژ، در کف حفره‌های اصلی حفره‌های فرعی ایجاد می‌شود و کف حفره‌ها شاخه شاخه می‌شود تا اینکه ضخامت لایه‌ی سدی کاهش می‌یابد [۴۴].

آهنگ کاهش ولتاژ، نوع الکترولیت و ولتاژ نهایی نازک سازی در خواص الکتریکی لایه‌ی سدی تأثیرگذار است. هرچه ولتاژ نهایی نازک سازی کمتر باشد، ضخامت لایه سدی کمتر خواهد بود.



شکل ۳-۸: طرحی از شاخه شاخه شدن نانوحفره‌ها در فرایند آندایز غیر تعادلی [۴۵].

## ۳-۵- انواع روشهای الکتروانباشت شیمیایی

### ۳-۵-۱- انباشت الکتروشیمیایی بوسیله ولتاژ مستقیم

هنگام ساخت قالب با فرآیند آندایز در کف حفره‌ها یک لایه عایق آلومینا به نام لایه سدی ایجاد می‌شود که جهت تونل زنی الکترون‌ها و یون‌ها از درون لایه سدی پتانسیل زیادی لازم است. برای حل این مشکل روش‌های مختلفی به کار برده می‌شود مانند باز کردن انتهای حفره‌ها با حذف آلومینیوم و لایه سدی تحت سونش و رسانا سازی حفره‌های دو سر باز با فلزاتی مثل Al ، Cu و Ag [۴۶]. این روش با وجود معایبی مانند انباشت موضعی در حفره‌ها و دشواری فرآیندهای آماده سازی قالب، روشی مناسب برای کنترل ترکیب و ساختار بلوری است.

### ۳-۵-۲- انباشت الکتروشیمیایی بوسیله ولتاژ متناوب

در این روش نیازی به حذف لایه سدی نیست. در این روش لایه سدی به عنوان یک سو کننده عمل می کند. در نیم سیکل کاتدی با عبور جریان از میان لایه سدی یون های فلزی در کف حفره ها احیاء می شوند و در آنجا انباشت می کنند. در حالی که در نیم سیکل آندی به دلیل خاصیت یک سوکنندگی لایه سدی جریان عبوری به حدود صفر کاهش می یابد که باعث می شود مواد انباشته شده دوباره به صورت یون به محلول باز نگردند. در این مدت لایه سدی نیز گرمای خود را خارج می کند و ترمیم می شود. این روش معایبی مانند قابلیت کمتر در کنترل ویژگی های نانوسیم و دستیابی به ساختار بلوری خوب دارد [۴۶].

### ۳-۵-۳- انباشت بوسیله ولتاژ پالسی

این روش مشابه به روش ولتاژ متناوب دارای دو نیم سیکل است، با این تفاوت که بین هر دو دوره تناوب یک زمان خاموشی وجود دارد که طی این زمان ولتاژ اعمالی صفر می شود تا عمل انباشت به آرامی انجام شود و از معایبی مانند غیر یکنواختی نانوسیم ها کاسته شود و می توانیم نانوسیم های با نرخ انباشت بیشتر و کیفیت مطلوبتر بدست آوریم. مزیت این روش به خاطر زمان خاموشی است. چون در طی زمان خاموشی، لایه سدی گرمای خود را از دست می دهد و از تخریب لایه سدی جلوگیری می شود. همچنین در طی زمان خاموشی، گاز هیدروژن احیاء شده در فصل مشترک فلز و الکترولیت در محل رشد از حفره ها خارج می شود و یون های فلزی که در محل حفره ها کم شده اند، فرصت جبران پیدا می کنند. بنابراین نرخ انباشت، یکنواخت باقی می ماند و با توجه به اینکه الکتروانباشت به آرامی صورت می گیرد انباشتی با کیفیت بهتر صورت خواهد گرفت [۴۶].

## فصل ۴:

ساخت قالب، رشد نانوسیم‌ها و تحلیل

نتایج

## مقدمه

همانطور که در فصل یک اشاره شد، با توجه به امکان و استفاده از نانوسیم‌های مغناطیسی در ساخت حافظه‌های عمودی و حسگرهای مغناطیسی، در سالهای اخیر تحقیقات بسیاری در این زمینه انجام شده است. نانوسیم‌های آلیاژی نیکل آهن خواص نرم مغناطیسی و پایداری حرارتی خوبی از خود نشان می‌دهند. این آلیاژ در مقیاس نانو، در سیستم ضبط مغناطیسی با چگالی بالا و بیشتر در ساخت حسگرهای کوچک و محرک‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. از طرفی در سالین اخیر، مطالعات گسترده‌ای در زمینه‌ی میدان وادارندگی و نسبت مربعی برای نانوسیم‌های تک عنصری و آلیاژی با طول و قطر متفاوت و غلظت‌های محلول مختلف انجام شده است. بر همین اساس، در تحقیق حاضر، با استفاده از قالب آلومینای آندی ساخته شده، نانوسیم‌های آلیاژی FeNi را به روش الکتروانباشت مستقیم تولید شدند. با استفاده از آنالیز ساختاری XRD، تصاویر SEM و همچنین آنالیز XRF به بررسی خواص ساختاری و درصد آلیاژی نانوسیم‌ها پرداخته شد. همچنین با انجام آنالیز VSM، میدان وادارندگی و نسبت مربعی را تعیین کردیم.

اهداف ما در این تحقیق عبارت بودند از:

- ۱- ساخت و تعیین مورفولوژی قالب‌های متخلخل آلومینا جهت انباشت و یافتن شرایط بهینه از جمله دما و نوع اسید برای هرچه نظم دار کردن حفره‌ها.
  - ۲- بدست آوردن میدان وادارندگی و نسبت مربعی با استفاده از حلقه پسماند.
  - ۳- بررسی حلقه پسماند جهت یافتن محور آسان مغناطیسی نانو سیم‌ها.
- در این فصل به تفصیل به گزارش نتایج بدست آمده خواهیم پرداخت.

## ۴-۱- ساخت نانوسیم‌های آلیاژی آهن نیکل

برای ساخت نانوسیم‌های آلیاژی FeNi ابتدا قالب‌های آلومینای حفره دار توسط روش آندیزاسیون دو مرحله‌ای آماده شدند، و سپس قالب‌های تهیه شده در سلول الکتروشیمیایی به روش الکتروانباشت، با اتم‌های آهن نیکل پر شدند. در ادامه به بررسی این مراحل پرداخته شده است.

## ۴-۲- تهیه قالب اکسید آلومینای نانومتخلخل با استفاده از تکنیک آندایز چند مرحله‌ای:

### ۴-۲-۱- مراحل پیش از آندایز:

برای ساختن یک قالب مناسب شامل آرایه‌های شش گوشه از حفره‌های منظم، یکنواخت و موازی ابتدا یک ورقه آلومینیوم با خلوص ۹۹/۹ درصد با ضخامت ۰/۳ میلیمتر با استفاده از چسب ضد اسید به صورت دایره‌ای با قطر ۶ میلیمتر ماسک‌گذاری شد. سپس به منظور برطرف کردن آلودگی‌ها و چربی‌های موجود در سطح نمونه آن را با استفاده از مواد شوینده شستشو دادیم. مجدداً آن را به مدت ۵ دقیقه در ظرف حاوی استون خالص درون دستگاه آلتراسونیک قرار دادیم تا با استفاده از ارتعاشات فراصوت ایجاد شده کاملاً تمیز گردد و سپس با آب دوبار تقطیر شستشو شدند. به منظور داشتن یک سطح صاف و صیقلی جهت دستیابی به آرایه‌های منظم از حفره‌ها که حداقل افت و خیز را داشته باشد، سطح نمونه را تحت الکتروپولیش قرار دادیم. این مرحله در یک سلول الکتروشیمیایی حاوی محلولی متشکل از اتانول و اسید پرکلریک با نسبت حجمی ۴ به ۱ در دمای محیط در حالی که نمونه آلومینیوم خالص آند و یک میله گرافیتی نقش کاتد را داشت تحت ولتاژ ۳/۵ ولت انجام شد. در این فرایند اتم‌های سطح آلومینیوم کنده شده و به سمت میله گرافیتی می‌روند و باعث صاف تر شدن و صیقلی شدن سطح آلومینیوم می‌شوند.

#### ۴-۲-۲- آندایز مرحله اول:

اکنون یک سطح صاف و صیقلی در اختیار داریم که افت و خیزهای آن به حد نانومتر رسیده است و جهت انجام آندایز چند مرحله ای آماده است. در این مرحله نمونه را در مجاورت محلول اسید سولفوریک ۱۰ درصد حجمی در دمای  $11^{\circ}\text{C}$  تحت ولتاژ مستقیم ۲۵ V و به مدت ۱۰ min قرار دادیم. به این ترتیب یک لایه ضخیم اکسید آلومینا تشکیل می شود، که به منظور حذف این لایه ضخیم اکسید آلومینا و بهبود نظم حفرهای ایجاد شده بر روی قالب، نمونه را به مدت ۱۰ min در محلول اسید فسفریک ۱ درصد حجمی قرار دادیم. در این حالت تنها طرحی شامل آرایه های منظم از نقاط فرو رفته منطبق یا بخش زیرین لایه اکسید آلومینا (که دارای نظم مطلوب بود) به صورت ماسک بر روی سطح نمونه ایجاد شد. شکل ۴-۱ تصویر سامانه بکار گرفته در مراحل آندایز در دستگاه اتوکلاو را نشان می دهد.

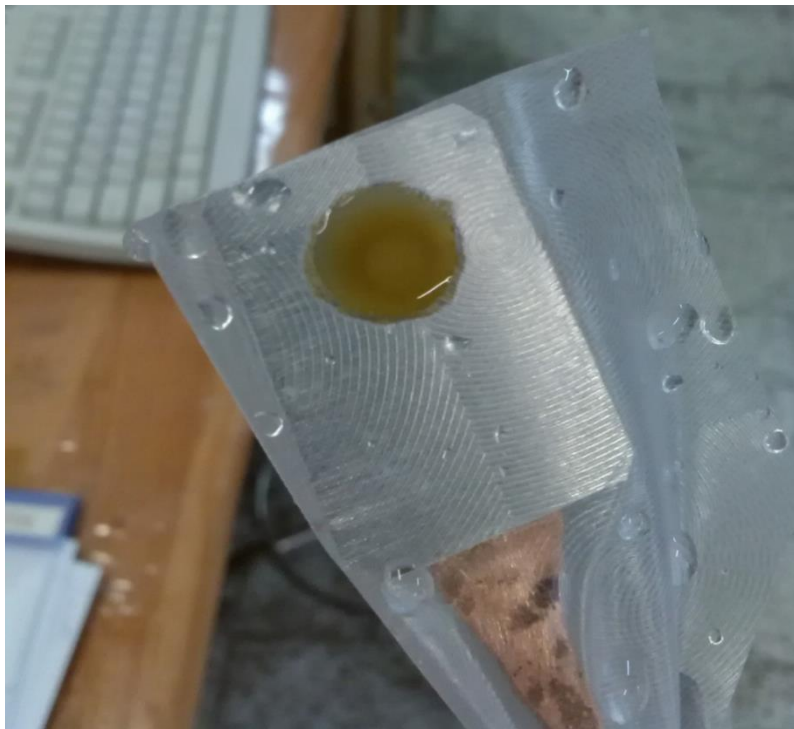


شکل ۴-۱: سامانه بکار رفته در مراحل آندایز.



#### ۴-۲-۳- آندایز مرحله دوم:

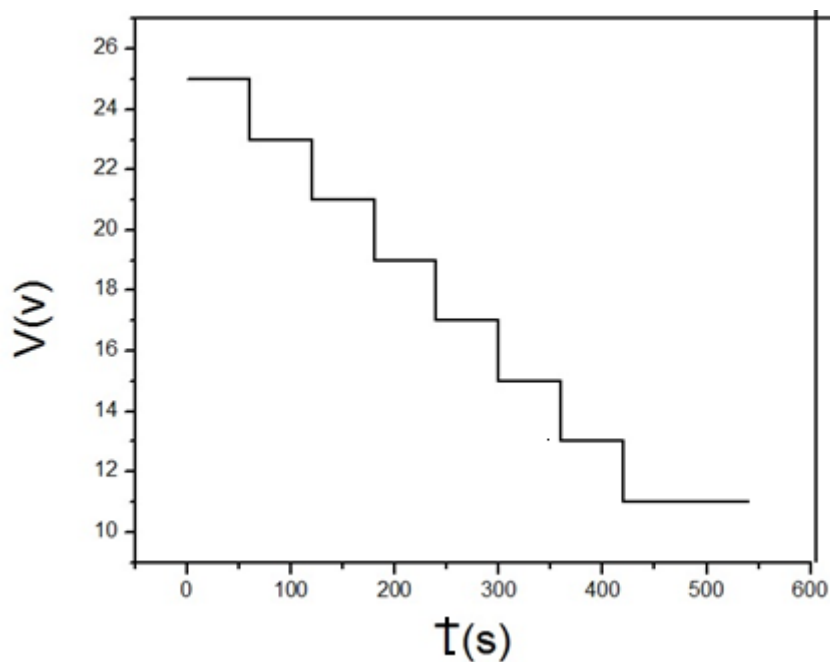
در این مرحله فرایند آندایز را برای دومین بار در شرایطی مثل آندایز مرحله اول تکرار کردیم. از آنجا که الگوهای ایجاد شده در ماسک مناطق مستعدی جهت جوانه زنی حفره ها در مرحله دوم هستند لذا جهت حصول به آرایشی منظمی از حفره ها نیاز به زمان طولانی نیست و آندایز مرحله دوم به مدت ۳/۱۵ ساعت و تحت ولتاژ ۲۵۷ انجام گرفت، در شکل ۴-۲ نحوه ماسک گذاری برای فرایند آندایز و سپس انباشت نشان داده شده است.



شکل ۴-۲: نحوه ماسک گذاری.

#### ۴-۲-۴- آندایز مرحله سوم:

در این مرحله از آندایز نیز همانند مراحل قبلی شرایط را اعمال کردیم با این تفاوت که ولتاژ آندایز را از ۲۵ ولت در گام های دوتایی و در هر گام به مدت یک دقیقه تا ولتاژ ۱۱ ولت کاهش دادیم. این مرحله از آندایز به مدت ۱۰ دقیقه صورت گرفت. شکل ۳-۴ نمودار تغییر ولتاژ آندایز بر حسب زمان مرحله سوم را نشان می دهد.



شکل ۳-۴: نمودار آندایز مرحله سوم.

#### ۴-۳- مطالعه تاثیر عوامل آندایز بر روی مرفولوژی قالب آلومینا:

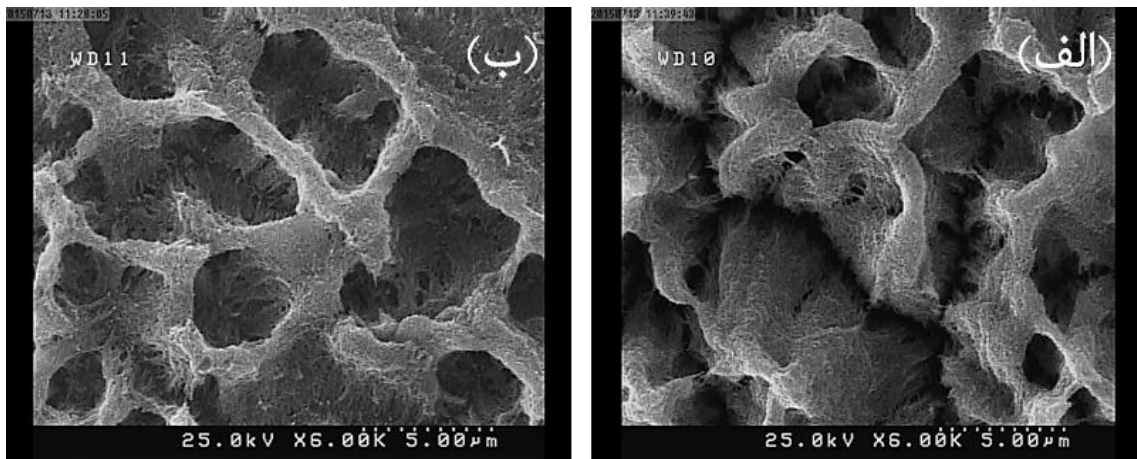
همان طور که قبلا ذکر شد برای ساخت قالب متخلخل از روش آندایز چند مرحله ای استفاده شد. قبل از انجام آندایز ورقه آلومینیومی را در محلول اتانول و اسید پرکلریک پرداخت گردید. پس از ماسک زنی قالب آلومینیوم از محلول اسید سولفوریک رقیق شده با  $\text{PH}=0/46$  برای آندایز در دمای  $11^{\circ}\text{C}$  استفاده شد. سپس با اکسید زدایی این ورقه در اسید فسفریک رقیق شده با آب مقطر

با  $\text{pH}=0.72$  لایه سدی ایجاد شده را محدود کردیم. در تمامی این نمونه ها زمان آندایز اول و سوم با هم برابر بوده و زمان آندایز مرحله دوم متفاوت بود زیرا شکل گیری نانو حفره ها عمدتاً در آندایز مرحله دوم صورت می گیرد. هدف ما ساختن نانو حفره های با چگالی بالا و قطر کم است. نمونه های متعددی برای مطالعه تاثیرات شرایط آندایز برای ایجاد تخلخل بهتر و یکنواخت تر تهیه شدند. در جدول ۴-۱ شرایط نمونه ها برای مطالعه تاثیر دما و زمان در شکل گیری تخلخل آمده است.

جدول ۴-۱: شرایط نمونه ها برای مطالعه تاثیر دما و زمان آندایز دوم در شکل گیری تخلخل.

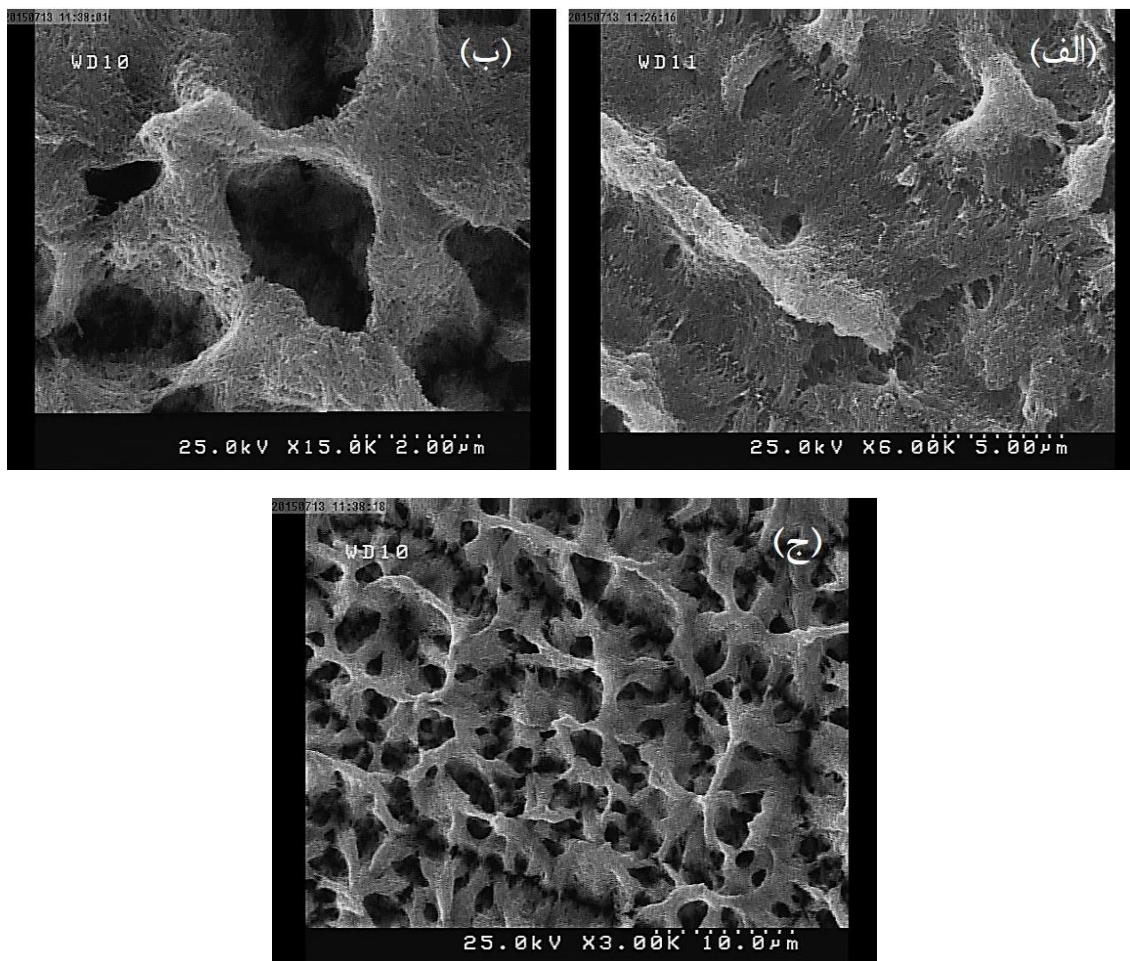
شماره نمونه	ولتاژ (V)	دمای الکترولیت (°C)	زمان (h)
۱	۲۵	۲۵	۵/۵
۲	۲۵	۳۰	۵/۵
۳	۲۵	۲۰	۸
۴	۲۵	۲۰	۶
۵	۲۵	۲۰	۵/۵
۶	۲۵	۱۵	۴/۵
۷	۲۵	۱۱	۳/۵
۸	۲۵	۱۱	۳

بدین ترتیب نمونه هایی با ولتاژ ۲۵ ولت، در دماهای  $25^{\circ}\text{C}$  (قالب شماره یک) و  $30^{\circ}\text{C}$  (قالب شماره دو) برای مدت زمان آندایز ۵/۵ ساعت ساخته شدند. شکل ۴-۴ تصویرهای FESEM از سطح این قالب ها را نشان می دهد.



شکل ۴-۴: تصاویر FESEM ثبت شده از سطح قالب متخلخل تهیه شده در مدت ۵/۵ ساعت، (الف): در دمای  $30^{\circ}\text{C}$  و (ب): در دمای  $25^{\circ}\text{C}$ .

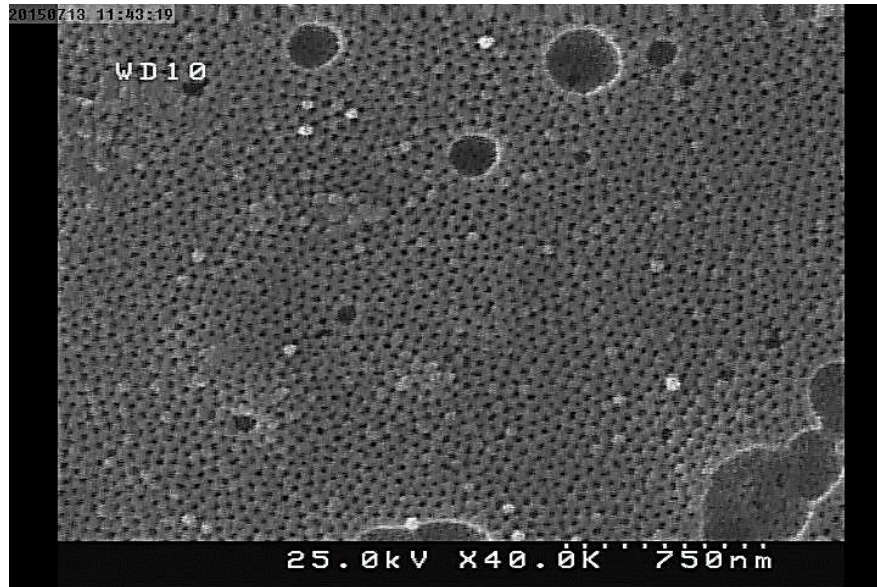
شکل (۴-۴ الف) مربوط به قالب آندایز شده در ولتاژ ۲۵۷ و زمان ۵/۵h و دمای  $25^{\circ}\text{C}$  نمونه شماره یک است. همانطور که در شکل (۴-۴ الف) دیده می شود، توزیع اندازه قطر و چگالی حفره ها یکنواخت نبوده و سطح متخلخل نشده است. با افزایش دما به مقدار  $30^{\circ}\text{C}$  در نمونه دو، (شکل ۴-۴ - ب) تعداد حفره ها در واحد سطح کاهش و قطر حفره ها افزایش یافته است، اگرچه ساختار حفره ها از نظم خاصی پیروی نمی کند. حال با ثابت نگه داشتن ولتاژ در  $257^{\circ}\text{C}$  دمای الکترولیت را تا مقدار  $20^{\circ}\text{C}$  کاهش دادیم. با این شرایط قالب های متعددی در زمان های مختلف آندایز ۸ ، ۶ و ۵/۵ ساعت تهیه شدند (به ترتیب نمونه های شماره ۳ ، ۴ و ۵). شکل ۴-۵ تصویرهای FESEM از سطح این قالب ها را نشان می دهد.



شکل ۴-۵: تصاویر FESEM از سطح قالب های متخلخل شده در ولتاژ ۲۵V و دمای ۲۰ °C و زمان آندایز، الف: ۶ ساعت، ب: ۸ ساعت و ج: ۵/۵ ساعت.

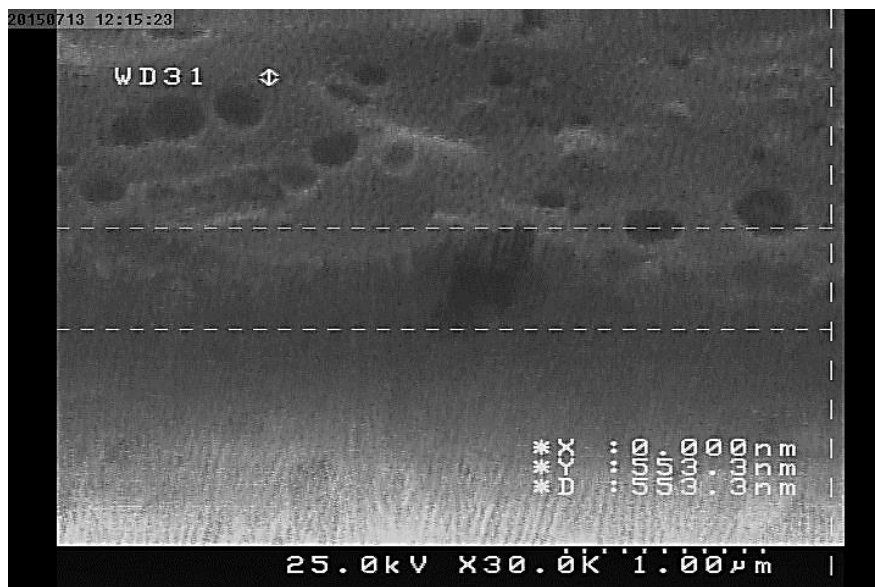
در تصاویر FESEM نمونه های متخلخل شده در مدت زمان ۶h (نمونه شماره ۴- شکل ۴-۵-الف) دیده می شود که کاهش دما تاثیر افزایش زمان آندایز را جبران می کند. که مشابه تصویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه شماره یک (زمان ۵/۵h و دمای ۲۵ °C) است. با افزایش زمان آندایز به ۸ ساعت نیز به ساختار منظمی در شکل (۴-۵-ب) برای حفره ها نرسیدیم. (شکل ۴-۵-ج) نشان می دهد که با کاهش زمان آندایز به ۵/۵h حفره های ایجاد شده از تخلخل بهتری برخوردار شدند. لازم به ذکر است که همه نمونه ها در ولتاژ ۲۵V ساخته شدند. بررسی و مقایسه تصاویر FESEM نشان داد که افزایش زمان آندایز باعث تخریب و از بین رفتن دیواره بین حفره ای و از بین رفتن تخلخل می شود. حال با کاهش دمای الکتروولیت به ۱۵ °C و زمان آندایز به ۴/۵h مشاهده شد که نظم حفره ها

و تخلخل بوجود آمده از نظم بهتری برخوردار است.



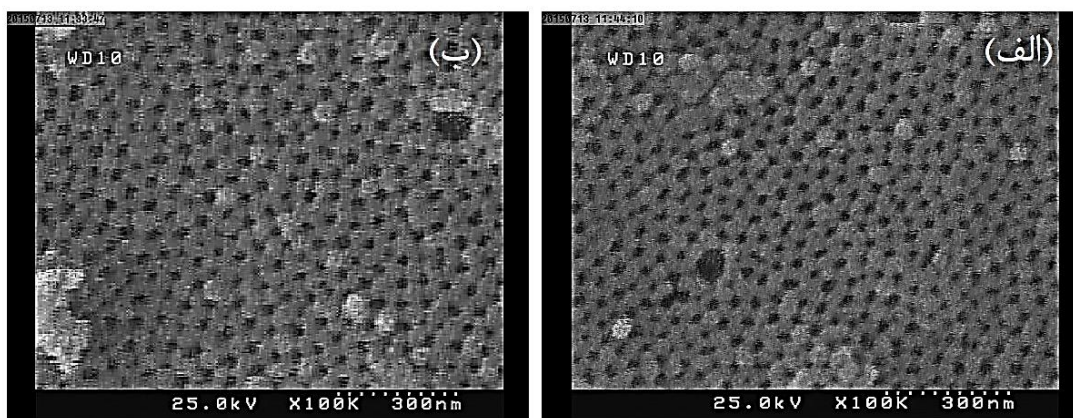
شکل ۴-۶: تصویر FESEM نمونه شماره ۶.

تصویر قالب متخلخل شده در زمان آندایز ۴/۵ ساعت و در دمای  $15^{\circ}\text{C}$  در شکل ۴-۶ در مقیاس ۷۵۰ نانومتر نشان داده شده است. همانطور که در این شکل ملاحظه می شود حفره های ایجاد شده دارای اندازه ای بین ۳۵ تا ۵۰ نانومتر هستند. در قسمت های از نمونه نیز آثار تخریب حفره ها دیده می شود. از سوی دیگر افزایش زمان آندایز باعث تخریب ماسک گذاری روی نمونه شده که در شرایط آندایز اختلال ایجاد می کند. تا اینجا به این نتیجه رسیدیم که افزایش زمان و دمای آندایز با ولتاژ پایین برای تهیه نانو حفره های متخلخل چندان مناسب نیست. در شکل ۴-۷ تصویر سطح مقطع قالب شماره ۶ نشان داده شده است.



شکل ۴-۷: تصویر سطح مقطع عرضی قالب شماره ۶.

برای دست یابی به شرایط آندایز بهتر و ایجاد تخلخل یکنواخت تر قالب های دیگری را با کاهش دما تا  $11^{\circ}\text{C}$  به وسیله دستگاه اتوکلاو ساخته شدند. در این کار ولتاژ آندایز روی ۲۵۷ تنظیم شد و در مقابل زمان آندایز تا  $3/5$  و ۳ ساعت کاهش داده شد و قالب های متعددی با این شرایط آماده گردید. تحت این شرایط سطح محدود شده نمونه، که به روش ماسک گذاری با چسب صورت گرفته بود با توجه به زمان آندایز کم در مقابل زمان آندایز زیاد در مقابل نفوذ اسید و اختلال در فرایند ساخت قالب محافظت شد. با مقایسه شرایط آندایز در این مرحله و شرایط قبلی فرایند آندایز مشخص می شود که تغییر دما و زمان در ساخت این قالب ها حائز اهمیت است. تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه های آماده شده در ولتاژ ۲۵۷ و دمای  $11^{\circ}\text{C}$  و زمان های ۳ و  $3/5$  ساعت در مقیاس ۳۰۰ نانومتر در شکل ۴-۸ نشان داده شده است.

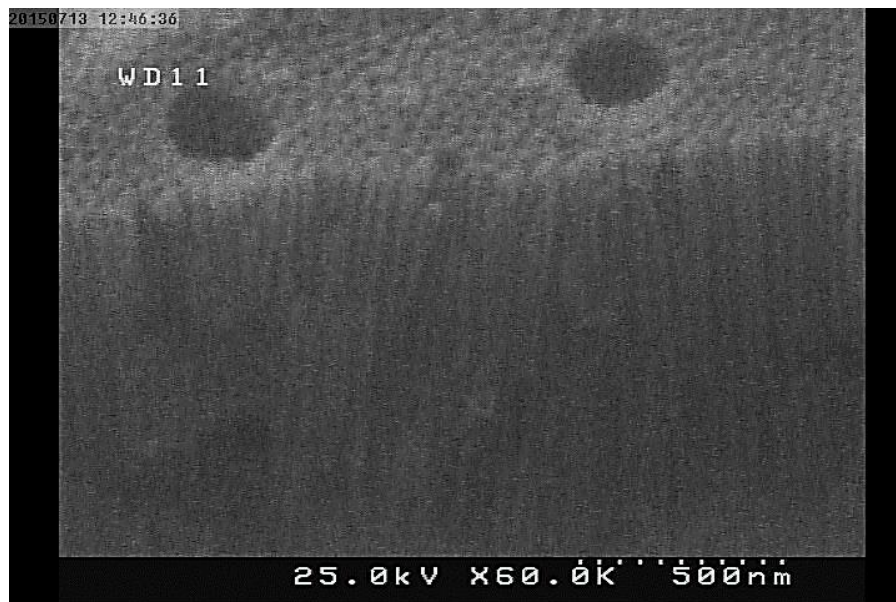


شکل ۴-۸: تصاویر FESEM (الف): نمونه شماره ۷. (ب): نمونه شماره ۸.

همانطور که از شکل پیداست این شرایط ساخت باعث توزیع نانو حفره های یکنواخت تر و برخلاف نمونه های قبلی نواقص آنها کمتر شده است. نبود نقص در سطح قالب باعث می شود چگالی حفره ها در سطح بیشتر شده که این به رشد نانو سیم ها به شکل و فرم یکنواخت تر کمک می کند. شکل (۴-۸) نشان می دهد که نانو حفره ها دارای اندازه قطر حدود  $42\text{nm}$  می باشند، و دیواره بین حفره ای نیز حدوداً  $33\text{nm}$  می باشند. چگالی حفره ها در واحد سطح با استفاده از نرم افزار فتوشاپ برای این قالبها حدود  $2/99 \times 10^{10} \text{ cm}^2$  برآورد شد. با بررسی این تصاویر و با استفاده از روابط (۳-۴)، (۳-۶) و (۳-۷)، نیز فاصله بین حفره‌ای، چگالی حفره و قطر حفره ها محاسبه گردید که به ترتیب  $36\text{ nm}$ ،  $2/96 \times 10^{10} \text{ cm}^2$  و  $47\text{ nm}$  به دست آمدند. برای مشخص شدن عمق حفره ها نمونه بایستی به صورت عرضی شکسته شوند که به دلیل نرم بودن و انعطاف پذیر بودن نمونه متخلخل امکان مطالعه آن به آسانی وجود ندارد. شکستن نمونه به صورت عرضی با یک قیچی بسیار تیز صورت گرفت. شکسته شدن نمونه با این روش هرچند که قسمت بیرونی نمونه را دچار تنش می کند اما عمق حفره ها را تا حدودی نشان می دهد.



شکل ۴-۹ تصویر FESEM از سطح قالب شماره ۷ را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل پیداست عمق نانو حفره ها بیش از  $2\mu\text{m}$  بوده و موازی هم قرار گرفته‌اند.



شکل ۴-۹: تصویر FESEM از مقطع عرضی نمونه آماده شده در ولتاژ  $25\text{ V}$  و دمای  $11^\circ\text{C}$  در زمان  $3/5\text{h}$ .

#### ۴-۴- ولتامتری چرخه‌ای (CV):<sup>۱</sup>

ولتامتری چرخه‌ای روشی است که دارای بیشترین کاربرد در دریافت اطلاعات کیفی درباره واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌باشد. هرگاه جهت روبش پتانسیل با رسیدن به پتانسیل انتهایی عوض شود و روبش پتانسیل را در جهت عکس تا رسیدن به پتانسیل اولیه ادامه داده شود، در صورت برگشت پذیر بودن فرآیند الکترودی، محصول واکنش که در مرحله روبش رفت پتانسیل به وجود آمده و در اطراف الکتروود قرار دارد، می‌تواند در مرحله روبش برگشت، در واکنش عکس وارد شود که علامت جریان آن عکس علامت جریان‌های ثبت شده در مرحله رفت است. این روش را ولتامتری چرخه‌ای می‌نامند. در این روش که عمدتاً برای مطالعه سازوکار واکنش‌ها و تعیین حدود برگشت پذیری

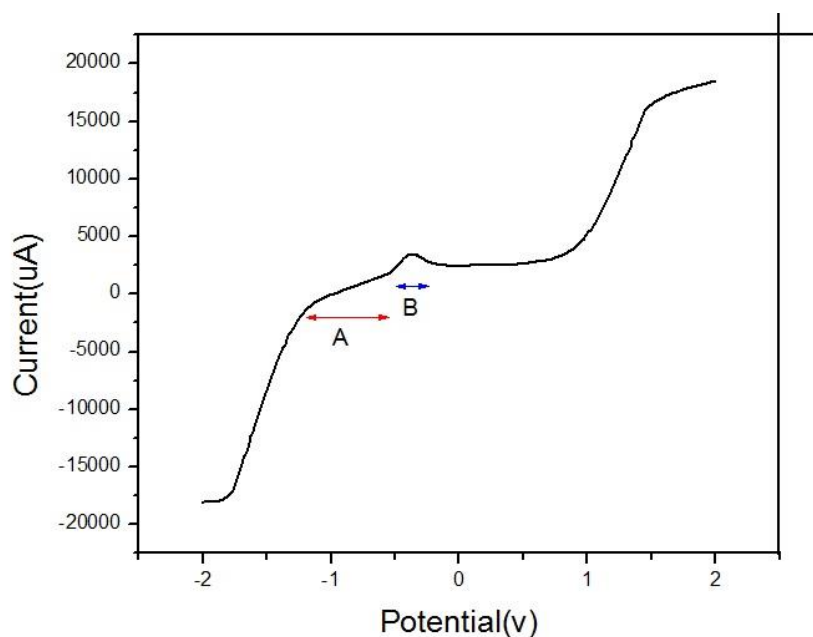
<sup>۱</sup> - Cyclic Voltamogram

فرآیندهای الکترودی به کار می‌رود، سرعت روبش پتانسیل را در دو مرحله رفت و برگشت، معمولاً یکسان انتخاب می‌کنند. نزدیک بودن پتانسیل دماغه آندی و کاتدی در ولتاموگرام نشانه‌ای از برگشت پذیری کامل فرآیند الکترودی است و دور بودن پتانسیل دماغه‌ها از یکدیگر نشانه دور شدن از برگشت پذیری و قرار گرفتن در ردیف واکنش‌های شبه برگشت پذیر می‌باشد و بالاخره عدم مشاهده دماغه برگشت به برگشت ناپذیر بودن فرآیند مربوط می‌شود که گاهی ممکن است عدم مشاهده دماغه برگشت، از ناپایداری فرآیند رفت مربوط و یا شرکت آن در واکنش‌های شیمیایی و تولید محصولات غیر الکتروفعال به وجود آید، در چنین مواردی با افزایش سرعت روبش پتانسیل، دماغه برگشت ظاهر می‌شود [ ۴۷]. در تکنیک ولتامتری چرخه ای پتانسیل در یک دامنه پتانسیل به صورت رفت و برگشت روبش شده و جریان مربوط به هر پتانسیل ثبت می‌شود. این روش تکنیکی قدرتمند در مطالعات الکتروشیمیایی است که در آن با جاروب پتانسیل و بررسی تغییرات جریان، اطلاعات با ارزشی درباره ی فرایندهای الکتروشیمیایی که در سیستم اتفاق می افتد و تعیین پارامترهای سینتیکی ارائه می دهد. به عنوان مثال بررسی رفتار خوردگی فلزات، خواص اکسایشی-کاهشی مواد، تعیین ضریب انتشار از جمله کاربردهای ولتامتری چرخه ای است. با ولتامتری چرخه ای همچنین میتوان برگشت پذیری و برگشت ناپذیری سیستم الکتروشیمیایی را تعیین کرد. همچنین تکنیکی قوی در تعیین مکانیسم واکنشها، تعداد الکترون مبادله شده، تعیین پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی و تعیین زوجهای الکتروشیمیایی است.

#### ۴-۴-۱- ولتامتری چرخه ای محلول سولفات نیکل:

قبل از انجام فرایند انباشت، باید از رفتار پتانسیو دینامیکی یون های موجود در الکترولیت اطلاعاتی بدست آوریم. در این تکنیک با استفاده از دستگاه پتانسیو استات ولتاژ الکتروود کار (نسبت به الکتروود مرجع) بین دو مقدار  $V_1$  و  $V_2$  با آهنگ مشخصی بطور خطی جاروب می شود و جریان عبوری ثبت می شود. وقتی ولتاژ به  $V_2$  رسید جهت جاروب عوض می شود و تا  $V_1$  ادامه می یابد. اگر

$V_1$  بزرگتر از  $V_2$  باشد، جاروب از  $V_1$  به سمت  $V_2$  کاتدی می باشد. و از  $V_2$  به  $V_1$  آندی است. برای رشد نانو سیم ها و لایه های نازک به صورت تک ولتاژی عملا جاروب کاتدی تمام اطلاعات را به ما می دهد. منحنی ولتامتری چرخه ای محلول سولفات نیکل در شکل ۴-۱۰ آمده است.



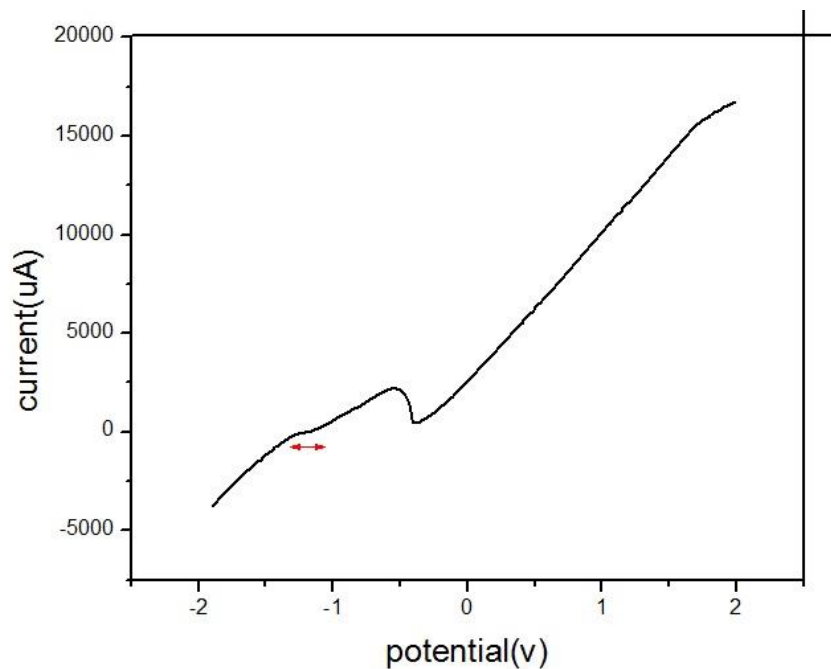
شکل ۴-۱۰: منحنی ولتامتری چرخه ای محلول سولفات نیکل (نیم سیکل کاتدی).

در این نمودار فقط جریان کاتدی نشان داده شده است. در محدوده (A) بین ولتاژ  $-1/25$  تا  $-0/8$  - احیای یون های نیکل اتفاق می افتد. از ولتاژ  $-0/8$  به بعد (محدوده B) جریان با شیب زیادی به طور نامحدود افزایش می یابد و این بیانگر این نکته است که در این ناحیه گاز هیدروژن ( $H_2$ ) آزاد می شود و باعث اکسایش می گردد.

#### ۴-۲- ولتامتری چرخه ای محلول سولفات آهن:

در شکل ۴-۱۱ نمودار ولتامتری چرخه ای سولفات آهن نشان داده شده است. محدوده احیای یون های آهن از ولتاژ  $-1/3$  - ولت شروع و تا حدود ولتاژ  $-1$  - ولت ادامه دارد و از این ولتاژ تا ولتاژ حدود

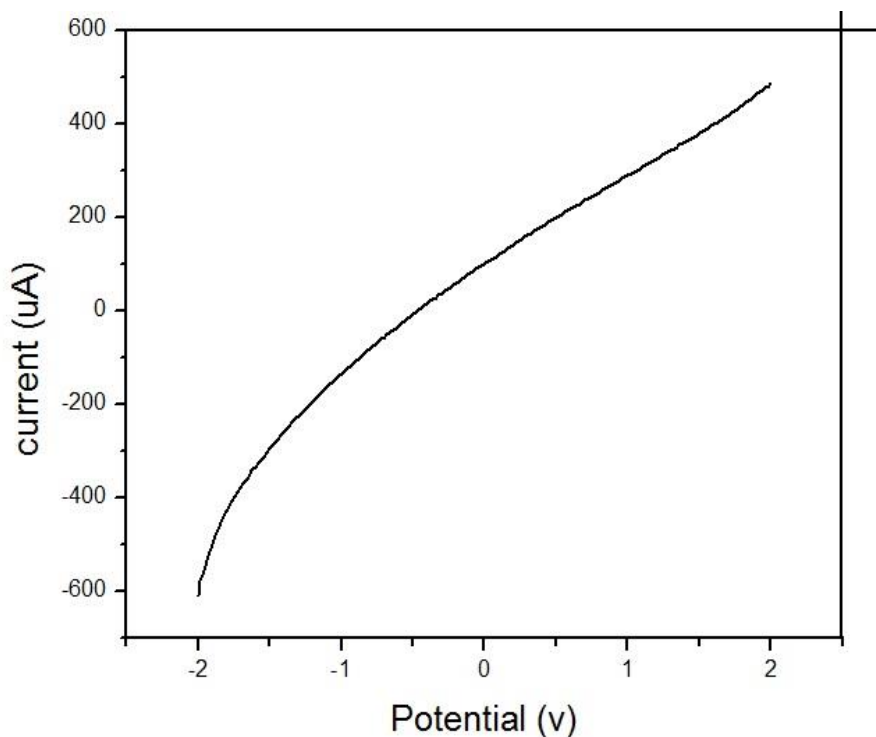
۰/۴- جریان با شیب زیادی به طور نامحدود افزایش می‌یابد و همانگونه که قبلا اشاره شد این نشان می‌دهد که در این ناحیه گاز هیدروژن ( $H_2$ ) آزاد شده و باعث اکسایش می‌گردد.



شکل ۴-۱۱: منحنی ولتامتری چرخه‌ای مربوط به محلول سولفات آهن (نیم سیکل کاتدی).

#### ۴-۴-۳- ولتامتری چرخه‌ای محلول اسید بوریک:

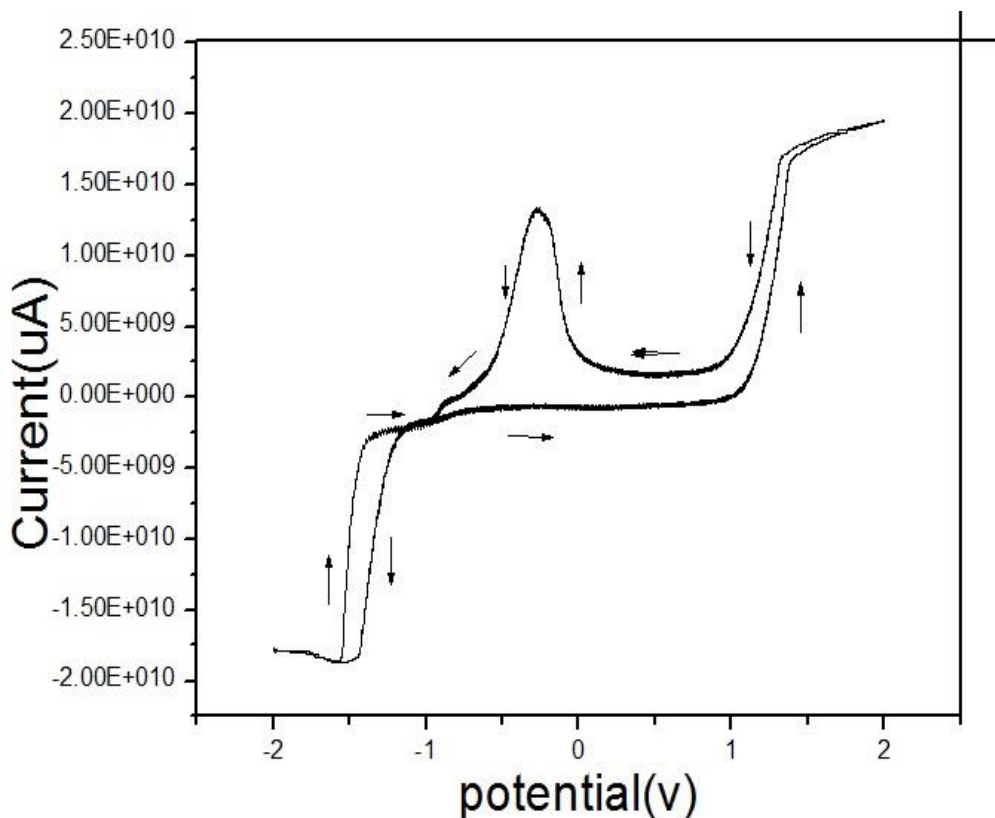
از آنجا که وجود آب در منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای انحراف کوچکی بوجود می‌آورد می‌توان رفتار پتانسیودینامیکی محلول اسید بوریک حل شده در آن را متعلق به این اسید دانست. در شکل ۴-۱۲ منحنی ولتامتری چرخه‌ای مربوط به اسید بوریک با غلظت معین مشاهده می‌شود. همچنان که در شکل مشاهده می‌شود محلول اسید بوریک تا ولتاژ ۲- ولت تاثیر کمی در جریان اندازه‌گیری شده دارد که تنها عامل ایجاد این جریان کاهش اکسیژن محلول در الکترولیت است.



شکل ۴-۱۲: منحنی ولتامتری چرخه‌ای مربوط به محلول اسید بوریک (نیم سیکل کاتدی).

#### ۴-۴-۴- ولتامتری چرخه‌ای محلول سولفات نیکل و سولفات آهن و محلول الکترولیت:

از آنجا که برای انباشت نانوسیم‌های NiFe محلول الکترولیت شامل سولفات نیکل و سولفات آهن می‌باشد، لذا به بررسی منحنی ولتامتری چرخه‌ای این محلول می‌پردازیم. منحنی ولتامتری چرخه‌ای محلول با غلظت سولفات آهن ۰/۰۱ مولار و سولفات نیکل ۰/۴ مولار و اسید بوریک در شکل ۴-۱۳ آمده است.

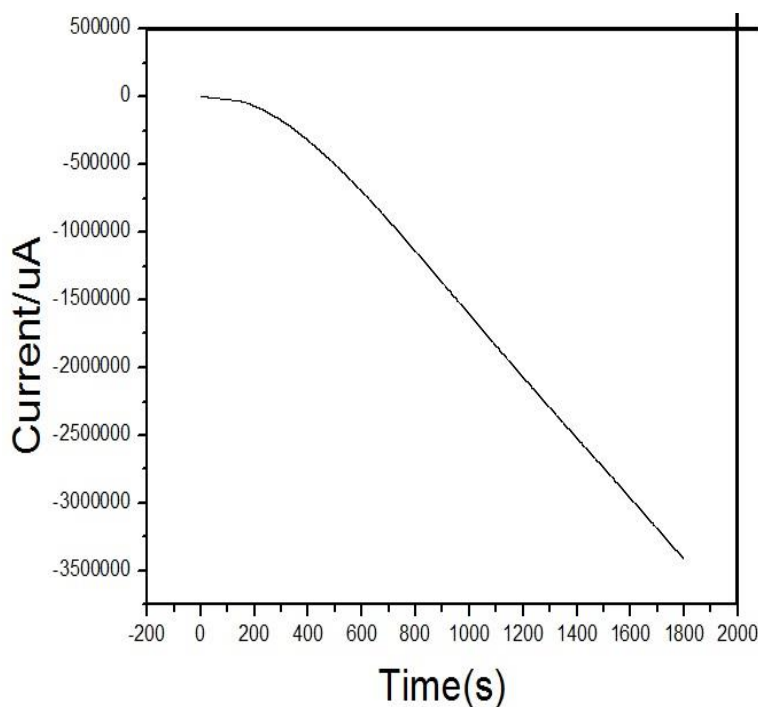


شکل ۴-۱۳: منحنی ولتامتری چرخه‌ای مربوط به محلول الکترولیت.

با تغییر بازه ولتاژ بین ۲- تا ۲ ولت به صورت چرخه‌ای، همانطور که از شکل پیداست جریان در ابتدا کم و سپس در ولتاژ ۱/۳- ولت که محدوده احیای یون‌های محلول الکترولیت می‌باشد جریان ثابت می‌شود. در ولتاژ حدود ۰/۵- ولت جریان افزایش زیادی می‌یابد که این محدوده مربوط به اکسایش یون‌های الکترولیت می‌باشد. چون برای تعیین ضخامت لایه‌ی انباشت شده از قانون فارادی استفاده می‌گردد سعی می‌کنیم از محدوده ولتاژی استفاده کنیم که بخش بزرگی از جریان اندازه‌گیری شده مربوط به احیای یون‌های محلول الکترولیت باشد، از این رو ما از ولتاژهای مثبت تر از ۱/۳- ولت جهت انباشت استفاده می‌کنیم.

## ۴-۵- منحنی انباشت نانوسیم ها آلیاژی آهن نیکل:

در روش انباشت الکتروشیمیایی با ولتاژ مستقیم و در مد کروئوکولومتری<sup>۱</sup> (CHC)، با اعمال یک ولتاژ ثابت که به الکتروود کار اعمال می‌شود بار (کولن) عبوری از این الکتروود به صورت تابعی از زمان اندازه‌گیری می‌شود. در این روش از دو الکتروود استفاده می‌گردد، یکی الکتروود کار که همان قالب متخلخل آلومیناست و دیگری الکتروود شمارنده که پلاتین است. دلیل استفاده از الکتروودی از جنس پلاتین این است که این فلز با محلول الکتروولیت واکنشی نمی‌دهد و رسانای خوبی می‌باشد. شکل ۴-۱۴ منحنی انباشت نانوسیم‌ها در مد کروئوکولومتری در ولتاژ ثابت ۱/۲۵۷- را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱۴: منحنی انباشت نانو سیم‌ها.

<sup>۱</sup> - Chronocoulometry

فاصله ته حفره‌های قالب آلومینا تا سطح آن در بیشترین حالت بوده و طی این مسیر توسط یون ها به سختی صورت می‌گیرد. اما با گذشت زمان و کمتر شدن فاصله ته حفره‌ها تا سطح آن مسیری که یون ها برای انباشت طی می‌کنند کم می‌شود و مقدار بار عبوری با افزایش زمان افزایش می‌یابد. با گذشت زمان به دلیل انباشت یون ها و پر شدن حفره‌ها رسانندگی افزایش می‌یابد. دلیل کم بودن بار عبوری در ابتدای فرآیند انباشت به خاطر عمق حفره‌های قالب متخلخل و مقاومت بالای آن می‌باشد. اگر ما به جای قالب متخلخل از ورقه آلومینیوم استفاده می‌کردیم چون سطح آن هموار و بدون تخلخل بود انتقال یون ها با سهولت بیشتری انجام می‌شد [ ۴۸].

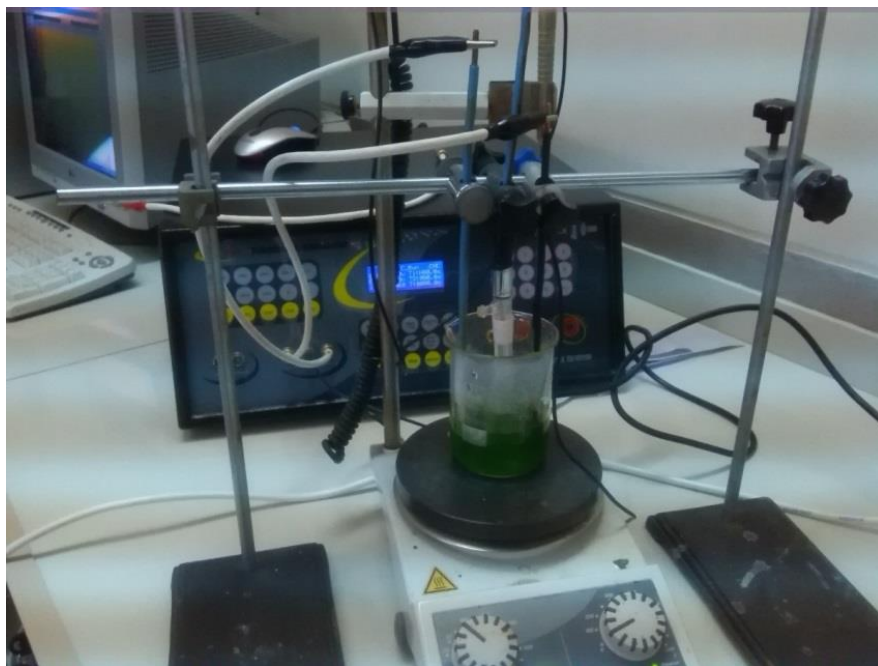
#### ۴-۶- آماده سازی قالب برای انباشت :

در این گام لایه سدی ایجاد شده به وسیله روش آندایز غیر تعادلی نازک سازی می‌شود. این فرایند به این دلیل انجام می‌شود که مقاومت این لایه سدی از مرتبه مگا اهم است و ممکن است فرایند انباشت را دچار اختلال کند. بنابراین طی یک فرایند آندایز غیر تعادلی مثل مراحل قبل ولتاژ را از ۲۵۷ ولت با گام های دوتایی تا ۱۲ ولت کاهش و در هر گام حدود ۳۰ ثانیه توقف می‌نماییم . اما در گام آخر برای رسیدن به پایداری نسبی زمان بیشتری را ادامه و سپس فرایند را قطع می‌کنیم، به این ترتیب فرایند نازک سازی انجام شد. برای دست یابی به قالب هایی با ساختار شیمیایی مشابه به عنوان مثال از نظر میزان نفوذ آنیون های موجود در الکترولیت در ساختار اکسید و نظایر آن، سعی کردیم در همه نمونه ها کاهش ولتاژ با آهنگ یکسانی صورت بگیرد.



## ۷-۴- انباشت نانو سیم های آلیاژی آهن - نیکل بر روی قالب متخلخل:

بعد از نازک سازی لایه سدی و آماده سازی قالب ها برای انباشت شروع به انباشت نانو سیم ها شد. در این تحقیق نانوسیم های آلیاژی آهن نیکل با سه غلظت مختلف در دو دمای الکترولیت ۳۰ و ۶۰ درجه ساخته شدند. به این ترتیب که در محلول های حاوی سولفات آهن و سولفات نیکل، غلظت سولفات نیکل ثابت و درصد غلظت آهن تغییر داده شد. در جدول ۲-۴ مقدار گرم مورد نیاز از سولفات نیکل و سولفات آهن برای تهیه ۱۰۰ میلی لیتر از محلول گزارش شده است. شکل ۴-۱۵ چگونگی قرار گرفتن قالب متخلخل درون محلول را نشان می دهد. به وسیله دستگاه الکترو انباشت ساخت شرکت بهپژو انباشت انجام شد.



شکل ۴-۱۵: نحوه قرار گرفتن قالب آلومینا در محلول انباشت.

جدول ۴-۲: جرم مورد نیاز سولفات آهن و نیکل و اسید بوریک برای تهیه ۱۰۰ سی سی محلول با غلظت های مختلف از سولفات آهن و نیکل.

شماره محلول (نمونه)	نوع محلول	جرم سولفات آهن مورد نیاز	جرم سولفات نیکل مورد نیاز	جرم اسید بوریک مورد نیاز
۱	سولفات نیکل ۰/۴ مولار- سولفات آهن ۰/۰۱ مولار	۱/۲۷	۱۰/۵۱	۲/۴۷
۲	سولفات نیکل ۰/۴ مولار- سولفات آهن ۰/۰۸ مولار	۲/۲۲	۱۰/۵۱	۲/۴۷
۳	سولفات نیکل ۰/۴ مولار- سولفات آهن ۰/۱۵ مولار	۴/۱۷	۱۰/۵۱	۲/۴۷

به عنوان مثال برای تهیه محلول حاوی سولفات نیکل ۰/۴ مولار و سولفات آهن ۰/۰۱ مولار به این صورت عمل شد که ابتدا بشری با حجم ۱۰۰ میلی لیتر را با آب دو بار تقطیر به دقت شسته تا آلودگی‌ها از بین برود و سپس آن را خشک کردیم. با ترازو مقدار ۱/۲۷ گرم از سولفات آهن آبدار با درصد خلوص ۹۹/۵ و جرم مولی ۲۷۸/۰۲ گرم برمول، و ۱۰/۵۱ گرم سولفات نیکل آبدار با درصد خلوص ۹۸/۲ و جرم مولی ۲۶۲/۸۲ گرم برمول، و ۲/۴۷ گرم اسید بوریک را وزن کرده و درون این بشر ریختیم (مقدار ۴۵ گرم در لیتر اسید بوریک به عنوان کاتالیزور به محلول اضافه می شود). سپس کم کم آب دوبار تقطیر به بشر اضافه شد تا به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسید. به منظور انحلال بهتر و ایجاد شرایط یکسان از لحاظ ترکیب شیمیایی برای همه نمونه ها بشر را درون دستگاه التراسونیک قرار دادیم تا با استفاده از امواج فراصوت محلول بهتر حل شود. در نهایت محلول با غلظت نهایی مورد نظر بدست آمد.

در این تحقیق نمونه های متفاوتی با تکنیک الکتروانباشت مستقیم تهیه شدند. که انباشت همه نمونه ها در pH ثابت و برابر ۴ انجام شد، از آنجایی که pH هر محلول کمتر از ۴ بود ضمن هم زدن محلول اصلی با استفاده از یک همزن مغناطیسی با اضافه کردن جوش شیرین ۱ مولار بوسیله قطره چکان اسیدیته محلول را به ۴ افزایش دادیم. برای تامین یکنواختی دمای نقاط مختلف محلول و همچنین حفظ یکنواختی و همگنی محلول و پیش گیری از رسوب محتویات محلول ها، بویژه در حالتی که برای تنظیم pH محلول نیاز به مقدار بیشتر جوش شیرین بود. در طول فرایند انباشت از همزن مغناطیسی استفاده شد.

#### ۴-۸- آنالیز عنصری قالب های انباشت شده:

برای حصول اطمینان از حضور نانوسیم های آلیاژی آهن- نیکل در قالب متخلخل آلومینا نمونه های ساخته شده با غلظت های که در جدول ۴-۲ آمده است توسط دستگاه XRF موجود در دانشکده معدن دانشگاه صنعتی شاهرود ارزیابی شدند. آنالیز عنصری بدست آمده از اندازه گیری های XRF هر سه نمونه در جدول ۴-۳ گزارش شده است.

جدول ۴-۳: آنالیز عنصری نانوسیم های تهیه شده در غلظت های ذکر شده در جدول ۴-۲.

شماره نمونه	فراوانی Al %	فراوانی Ni %	فراوانی Fe %	فراوانی S %	فراوانی Si %	فراوانی Mn %
۱	۸۶/۰۷	۵/۲۵	۲/۹۰	۲/۳۶	۰/۳۰	۰/۹۱
۲	۷۹/۹۹	۸/۸۵	۵/۵۲	۱/۸۸	۰/۳۹	۰/۹۸
۳	۷۷/۴۰	۹/۹۳	۷/۸۷	۱/۶۹	۰/۳۷	۰/۶۵

فراوانی زیاد عنصر آلومینیوم به خاطر وجود قالب متخلخل آلومینیوم است. همچنین وجود آهن و نیکل در آنالیز عنصری دلالت بر تشکیل نانوسیم های آلیاژی آهن- نیکل می باشد. وجود مقدار بسیار

کمی عناصر دیگر مثل Mn، Si و S می‌تواند بدلیل خلوص مواد مورد استفاده باشد. حال با یک تناسب ساده میتوان مقدار درصد آهن و نیکل موجود در نانوسیم‌ها را بدست آورد. که با توجه به غلظت محلول و آنالیز عنصری، ترکیب آلیاژی نانوسیم‌ها بصورت زیر است که در جدول ۴-۴ به ترتیب شماره نمونه آمده است.

جدول ۴-۴: ترکیب آلیاژی بدست آمده از آنالیز عنصری نانوسیم‌ها.

شماره نمونه	ترکیب آلیاژی
۱	$Fe_{36}Ni_{64}$
۲	$Fe_{38}Ni_{62}$
۳	$Fe_{44}Ni_{56}$

#### ۴-۹- رابطه ترکیب آلیاژی و غلظت الکترولیت‌ها:

همان طور که قبلا اشاره شد ما با ثابت نگه داشتن غلظت یون های  $Ni^{2+}$ ، غلظت یون های  $Fe^{2+}$  را تغییر دادیم. حال با توجه به درصد عناصر تعیین شده به بررسی رابطه ی ترکیب آلیاژی و غلظت الکترولیت می‌پردازیم. با توجه به جدول ۴-۲ دیده می‌شود که با افزایش غلظت یون آهن از ۰/۰۱ مولار به ۰/۰۸ مولار و همچنین با افزایش مجدد آن به ۰/۱۵ مولار، آهن انباشت شده در آلیاژ سیر صعودی داشته و درصد آهن موجود در نانو سیم‌ها رو به افزایش است. بر اساس کاری که توسط یوو و همکاران در سال ۲۰۰۷ بر روی نانو سیم‌های آلیاژی آهن-نیکل در اسیدپتته ۰/۳ انجام شد [۴۹]، مشاهده گردید که با افزایش غلظت آهن از صفر به ۰/۸ مولار، درصد آهن موجود در نانو سیم‌ها به ۲۰ درصد افزایش یافته و در غلظت ۰/۸۷ ناگهان درصد آهن موجود در نانو سیم‌ها به ۸۲/۸ درصد افزایش می‌یابد، که بنابر اظهار نظر این گروه این نتیجه بر خلاف انتظار بوده و احتمالا

چنین رفتار غیر منتظره ای ناشی از اسیدیتته ۰/۳ بکار رفته در ترکیب است. زیرا در کارهای دیگری که بر روی این نانوسیمها در اسیدیتته ۴-۲/۵ انجام شده است، این پخش و افزایش سریع در درصد آهن دیده نشده است. آنها یک افزایش از ۰ به ۱۰۰ درصد را مشاهده کردند. در اینجا نیز ما در اسیدیتته ۴ نتیجه ای بر خلاف کار یوو، مطابق با آنچه که انتظار می‌رفت، بدست آوردیم.

#### ۴-۱۰- مطالعه ساختاری نانوسیمهای انباشت شده:

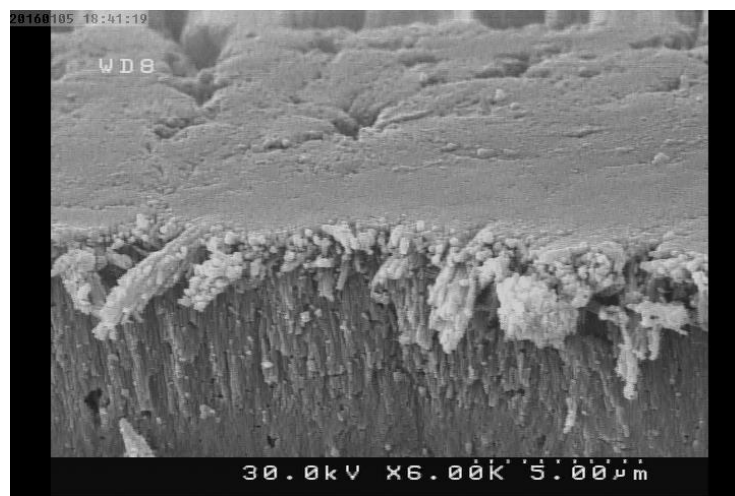
##### ۴-۱۰-۱- مطالعه مورفولوژی نانوسیمها

طول و قطر نانو سیمهای انباشت شده با طول و قطر نانو حفره ها قالب های آندایز شده ارتباط دارد. در شکل ۴-۱۶ تصویر FESEM نانوسیمهای انباشت شده در قالب آلومینا با محلول سولفات آهن و نیکل (نمونه شماره ۱) را نشان می دهد که در مد کرومیکولومتری (CHC) تحت ولتاژ ۱/۲۵۷- در دمای محیط انجام گرفته است.



شکل ۴-۱۶: تصویر نانوسیمهای انباشت شده در قالب آلومینا.

همانگونه که در این شکل مشاهده می شود نانوسیم های آلیاژی آهن نیکل مطابق با الگوی قالب با قطر حدود ۴۲nm ساخته شده اند. این تصویر نشان می دهد که نانو سیم ها پیوسته و موازی هم رشد کرده اند. برای مشاهده همزمان سطح مقطع قالب انباشت شده نمونه در دستگاه FESEM با زاویه ۴۵ درجه نسبت به سطح قرارداده شده است. در شکل ۴-۱۷ سطح به همراه مقطع عرض بطور همزمان نشان داده شده اند در قسمت سطح مشاهده می شود که نانوسیم ها در کنار هم رشد کرده اند.

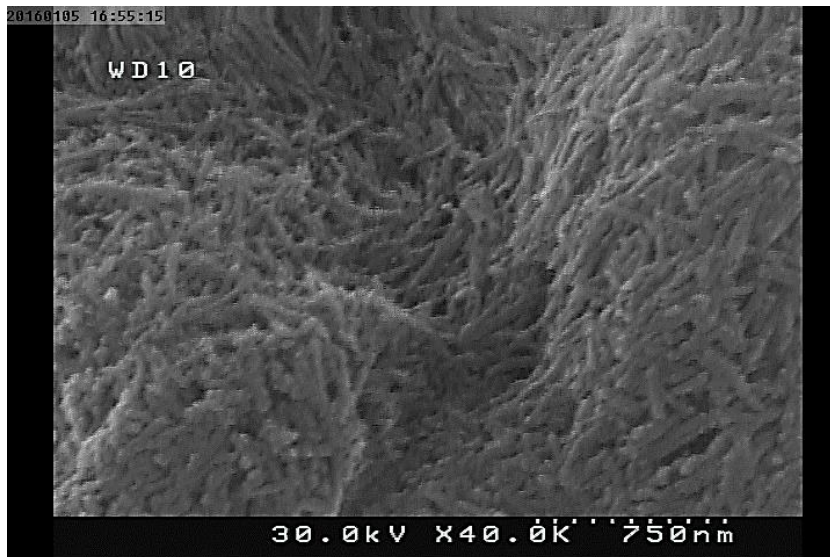


شکل ۴-۱۷: تصویر سطح مقطع نانوسیم های انباشت شده در قالب آلومینا.

## جداسازی نانو سیم ها :

پس از اطمینان از شکل گیری نانو سیم های آلیاژی آهن- نیکل برای جداسازی نانو سیم ها نیاز به حذف قالب آلومینا به روش شیمیایی داریم. برای جداسازی نانوسیم ها از قالب متخلخل از محلول اشباع شده سولفات مس به همراه اسید کلریک استفاده شد. به این ترتیب که ابتدا محلول اشباع شده سولفات مس را تهیه و سپس محلول تهیه شده را به نسبت ۴ به ۱ با اسید کلریک ترکیب کردیم. سپس با آب مقطر محلول بدست آمده رقیق شد. حال نمونه ای که نانو سیم ها بر روی آن رشد داده شده اند را با چسب روی یک زیر لایه شیشه ای می چسبانیم. لازم به ذکر است که زیر لایه شیشه ای را باید خوب شست و شو داده و چربی زدایی کنیم و آن را در محلول سولفات مس اشباع شده غوطه ور

نماییم که با این کار قالب متخلخل آلومینا از بین رفته و فقط نانو سییم های آلیاژی نیکل- آهن باقی می ماند. شکل ۴-۱۸ تصویر FESEM از نانو سییم های جدا شده به وسیله محلول سولفات مس اشباع شده را نشان می دهد.



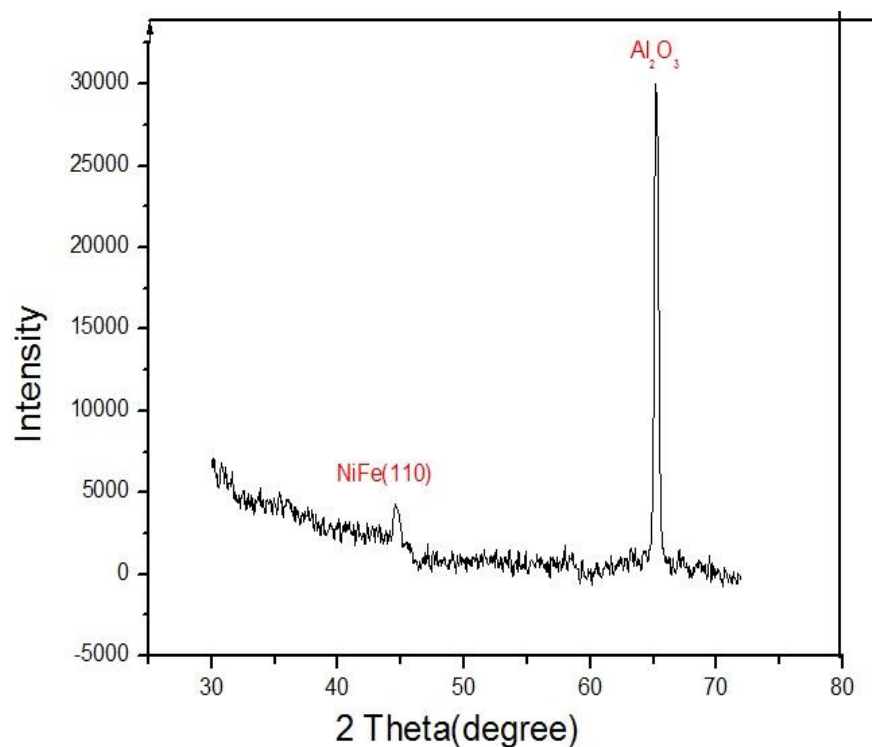
شکل ۴-۱۸: تصویر FESEM نانو سییم های جدا شده از قالب.

#### ۴-۱۰-۲- مطالعه طیف پراش پرتو X

برای مطالعه ساختاری نانو سییم های انباشت شده آلیاژی آهن نیکل بر روی قالب متخلخل آلومینا همانند مراحل قبل ابتدا زیر لایه آلومینیومی را در محلول اتانول و اسید پرکلریک پرداخت می کنیم، سپس با ماسک گذاری و محدود کردن سطح انباشت نانو سییم ها را با غلظت های متفاوت که در جدول ۴-۲ گزارش شده است انباشت کردیم. برای آنالیز الگوی پراش نمونه ها از نرم افزار X Pert استفاده گردید.

۴-۱۰-۳- مطالعه طرح پراش نانوسیم های نمونه شماره ۱ (تهیه شده از محلول با غلظت سولفات آهن ۰/۰۱ مولار و سولفات نیکل ۰/۴ مولار) ( $Fe_{36}Ni_{64}$ )

الگوی پراش پرتو X نانوسیم های تهیه شده با این محلول (نانوسیم های که بر طبق آنالیز عنصری با فرمول شیمیایی  $Fe_{36}Ni_{64}$  مشخص شدند) در شکل ۴-۱۹ نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۹: الگوی پراش پرتو X نانوسیم های نمونه شماره ۱ ( $Fe_{36}Ni_{64}$ ).

الگوی پراش شامل قله ای در زاویه  $2\theta = 44/67^\circ$  می باشد که مربوط به نانو سیم های آلیاژی آهن- نیکل ناشی از پراش از صفحه (۱۱۰) با ساختار مکعبی مرکز حجمی می باشد. همچنین در زاویه  $2\theta = 65^\circ$  قله دیگری مشاهده می شود  $2\theta = 44/67^\circ$  که مربوط به اکسید آلومینای قالب انباشت است. بنابراین تنها قله مربوط به نانو سیم های آلیاژی در راستای (۱۱۰) مشاهده می شود. پس این راستا را می توان به عنوان راستای ترجیحی رشد نانو سیم ها آلیاژی آهن- نیکل در نظر گرفت. در



روش پراش سنجی پهن شدن قله با کاهش اندازه بلورک آن وابسته می‌باشد. اندازه بلورک ها را می‌توان از رابطه شرر (۲-۴) محاسبه کرد.

مقدار اندازه بلورک در این نمونه با استفاده از رابطه شرر حدود ۱۸/۴ نانومتر بدست آمد. به کمک رابطه براگ (۲-۵) فاصله بین صفحات بلوری (۱۱۰) محاسبه شدند که مقدار آن به همراه سایر نتایج استخراج شده از آنالیز داده های الگوی پراش در جدول ۴-۵ آورده شده است.

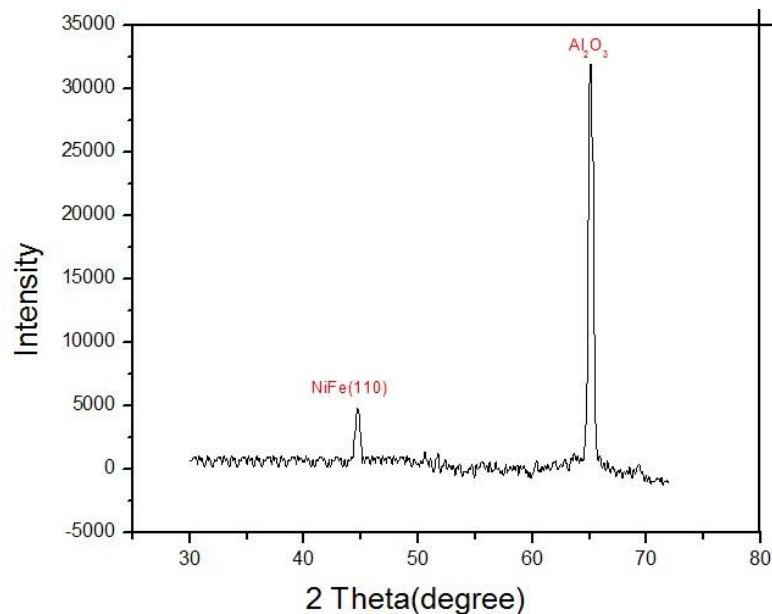
جدول ۴-۵: نتایج بدست آمده از پراش پرتو X نانو سیم های نمونه شماره ۱ ( $Fe_{36}Ni_{64}$ ).

نمونه	ثابت شبکه $a=b=c(A^{\circ})$	فاصله بین صفحات $d(A^{\circ})$	اندازه بلورک $D(nm)$
۱	۲/۸۶۵	۲/۰۲۶	۱۸/۴

در سال (۲۰۰۷) ژانگ و همکاران [۵۵] در تحقیقاتی اندازه بلورک نانو سیم‌های آلیاژی FeNi را در ولتاژهای مختلف الکتروانباشت گزارش کردند. مقادیر گزارش شده آنها برای اندازه بلورک بین ۱۰ تا ۲۰ نانومتر در ولتاژهای مختلف گزارش شده است.

#### ۴-۱۰-۴ - مطالعه طرح پراش نانوسیم های نمونه شماره ۲ ( $Fe_{38}Ni_{62}$ )

الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه از نانو سیم ها که طبق آنالیز عنصری با فرمول شیمیایی  $Fe_{38}Ni_{62}$  داده می‌شود در شکل ۴-۲۰ آمده است.



شکل ۴-۲۰: الگوی پراش پرتو X نانو سیم های نمونه شماره ۲ ( $Fe_{38}Ni_{62}$ ).

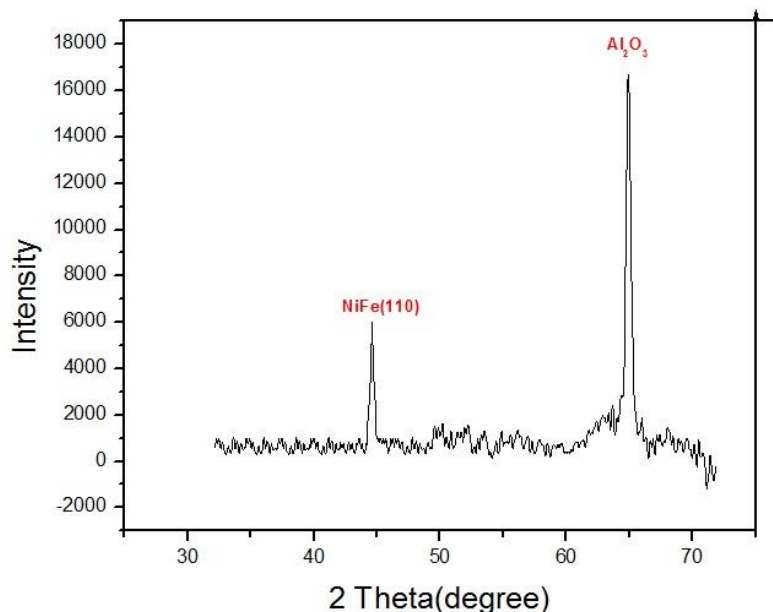
همانند الگوی پراش نمونه قبلی در زاویه های  $2\theta = 44.65^\circ$  و  $2\theta = 65^\circ$  پراش پرتو ایکس دارای قله می باشد قله مشاهده شده در زاویه  $2\theta = 44.65^\circ$  مربوط به پراش از صفحه (۱۱۰) مربوط به تشکیل فاز مکعبی مرکز حجمی نانوسیم های آلیاژی آهن- نیکل می باشد. قله مشاهده شده در زاویه  $2\theta = 65^\circ$  مربوطه به اکسید آلومیناست. اندازه بلورک بدست آمده برای این نمونه حدود ۲۱ نانومتر است. مقادیر فاصله بین صفحات و ثابت شبکه بلوری این نمونه نیز در جدول ۴-۶ گزارش شده است.

جدول ۴-۶: نتایج بدست آمده از پراش پرتو X نانو سیم های شماره ۲ ( $Fe_{38}Ni_{62}$ ).

نمونه	ثابت شبکه $a=b=c(A^\circ)$	فاصله بین صفحات $d(A^\circ)$	اندازه بلورک $D(nm)$
۲	۲/۸۶۹	۲/۰۲۹	۲۱

#### ۴-۱۰-۵- مطالعه طرح پراش نانوسیم های نمونه شماره ۳ ( $Fe_{44}Ni_{56}$ )

الگوی پراش پرتو X نمونه شماره ۳ که با آنالیز عنصری با فرمول شیمیایی  $Fe_{44}Ni_{56}$  مشخص شد در شکل ۴-۲۱ آمده است.



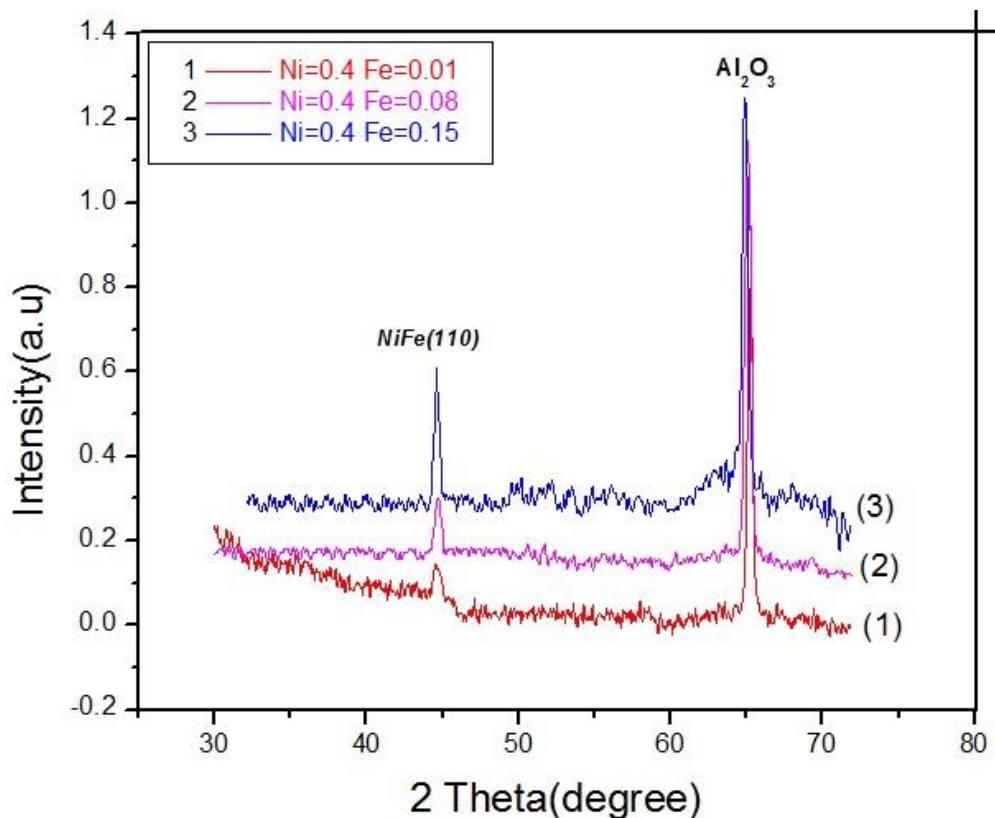
شکل ۴-۲۱: الگوی پراش پرتو X نانو سیم های نمونه شماره ۳ ( $Fe_{44}Ni_{56}$ ).

این شکل نشان می‌دهد که در زاویه  $2\theta = 44/62^\circ$  قله مربوط به نانو سیم های آلیاژی آهن- نیکل ناشی از پراش از صفحات (۱۱۰) با ساختاری مکعبی مرکز جرمی و همچنین در زاویه  $2\theta = 65^\circ$  قله مربوط به قالب آلومینا ظاهر شده است. در جدول ۴-۷ داده‌های استخراج شده از آنالیز این نمونه گزارش شده است.

جدول ۴-۷: نتایج بدست آمده از پراش پرتو X نانو سیم های نمونه شماره ۳ ( $Fe_{44}Ni_{56}$ ).

نمونه	ثابت شبکه $a=b=c(A^\circ)$	فاصله بین صفحات $d(A^\circ)$	اندازه بلورک $D(nm)$
۳	۲/۸۷۲	۲/۰۳۱	۲۵/۶

به منظور مقایسه طیف‌های پراش پرتو X اندازه گیری شده برای نمونه‌ها که در دمای  $30^{\circ}\text{C}$  ساخته شده اند در شکل ۴-۲۳ نشان داده شده است.



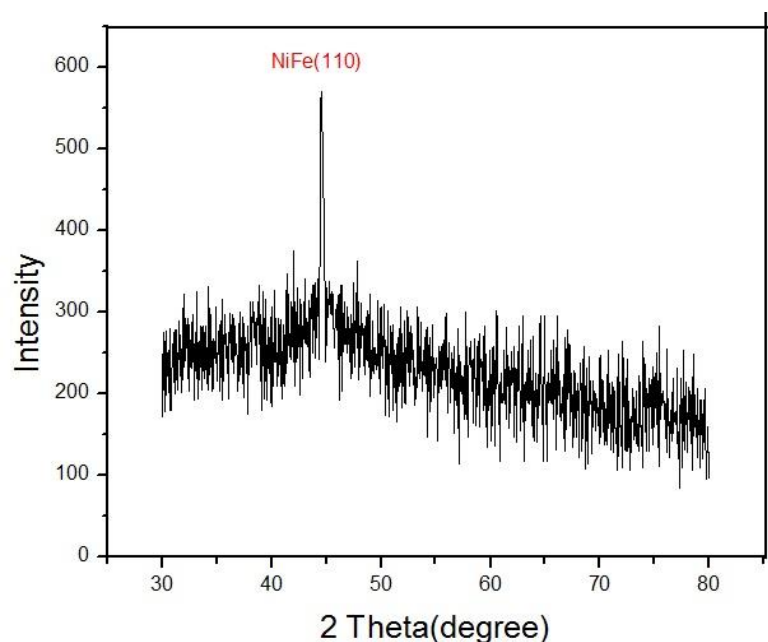
شکل ۴-۲۲: الگوهای طرح پراش پرتو X هر سه نمونه با غلظت های متفاوت در دمای الکترولیت  $30^{\circ}\text{C}$ .

مقایسه طیف XRD نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش غلظت یونهای آهن شدت قله پراش افزایش یافته است. در شکل ۴-۲۳ قله های (۱۱۰) مربوط به تشکیل ساختار آلیاژی آهن-نیکل می‌باشد. با افزایش غلظت یونهای آهن در محلول همانگونه که نتایج آن در جداول مربوط به هر نمونه ذکر شد منجر به بزرگتر شدن اندازه بلورک‌ها می‌شود. از طرفی جابجایی خیلی کم قله ها به سمت چپ بیانگر نفوذ نیکل اتمی با شعاع کمتر در ساختار آهن می‌باشد که منجر به تشکیل ساختار آلیاژی می‌شود. در سال ۲۰۰۳ لیو و همکارانش [۲۲-۲۳] قالب آلومینا با قطرهای مختلف را تهیه کردند، و سپس عملیات انباشت نانو سیم های آلیاژی آهن نیکل را انجام دادند. آنالیز XRD نمونه

های آنها نشان داد که نانو سیم های ساخته شده دارای ساختار مکعبی bcc با پراش شدید از قله (۱۱۰) به عنوان جهت مرجح هستند. آنها فقط در نمونه های با قطرهای بزرگتر ۶۰ و ۱۰۰ نانومتر، قله ضعیف (۲۱۱) را نیز مشاهده کردند.

#### ۴-۱۰-۶- مطالعه ساختاری نانوسیم های تهیه شده از محلولی با غلظت سولفات آهن ۰/۱۵ مولار و سولفات نیکل ۰/۴ مولار در دمای الکترولیت $60^{\circ}\text{C}$ :

در این نمونه ما قالب آلومینا را از پشت نانوسیم ها توسط محلول اشباع شده سولفات مس و اسید کلریک به آرامی جدا کردیم. البته باید توجه داشت که این محلول خورنده است و باید با آب مقطر رقیق شود و سپس عملیات جدا سازی را انجام داد. شکل ۴-۲۴ الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  را نشان می دهد.



شکل ۴-۲۳: الگوی پراش پرتو X نانو سیم های ساخته شده از محلول با غلظت سولفات آهن ۰/۱۵ مولار و سولفات نیکل ۰/۴ مولار ( $Fe_{44}Ni_{56}$ ) در دمای الکترولیت  $60^{\circ}\text{C}$  بدون قالب آلومینا.

در طیف XRD این نمونه در زاویه  $2\theta = 44/61^\circ$  قله مربوط به نانوسیم های آلیاژی آهن و نیکل ناشی از پراش از صفحه (۱۱۰) با ساختار مکعبی مرکز حجمی دیده می شود. در جدول ۴-۸ اندازه بلورک، ثابت شبکه و فاصله بین صفحات بلوری این نمونه گزارش شده است.

جدول ۴-۸: نتایج بدست آمده از پراش پرتو X نانو سیم های ساخته شده از محلول با غلظت سولفات آهن ۰/۱۵ مولار و سولفات نیکل ۰/۴ مولار در دمای الکترولیت  $60^\circ\text{C}$ .

اندازه بلورک D(nm)	فاصله بین صفحات d( $A^\circ$ )	ثابت شبکه a=b=c( $A^\circ$ )	نمونه
۳۴	۲/۰۳۲	۲/۸۷۳	۴

#### ۴-۱۱- اندازه گیری حلقه پسماند و بررسی خواص مغناطیسی نانو سیم های آلیاژی آهن- نیکل:

پس از ساخت نمونه ها مطابق آنچه در بحث های قبلی مطرح شد با استفاده از مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) حلقه پسماند نمونه ها را ضمن اعمال میدان مغناطیسی موازی با محور نانوسیم ها در دمای اتاق اندازه گیری کردیم. تمامی اندازه گیری ها توسط دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی واقع در دانشگاه کاشان انجام شدند.

می توانیم خواص مغناطیسی نمونه ها را به شکل زیر بررسی کنیم.

۱- تغییرات نیروی وادارندگی و نسبت مربعی (نسبت مغناطش پسماند به مغناطش اشباع) با تغییر غلظت آلیاژ انباشت شده در الکترولیت با دمای  $30^\circ\text{C}$ .

۲- بررسی نیروی وادارندگی و نسبت مربعی نانوسیم های ساخته شده در دمای الکترولیت  $60^\circ\text{C}$  و مقایسه با نانوسیم های ساخته شده در دمای  $30^\circ\text{C}$  درجه.

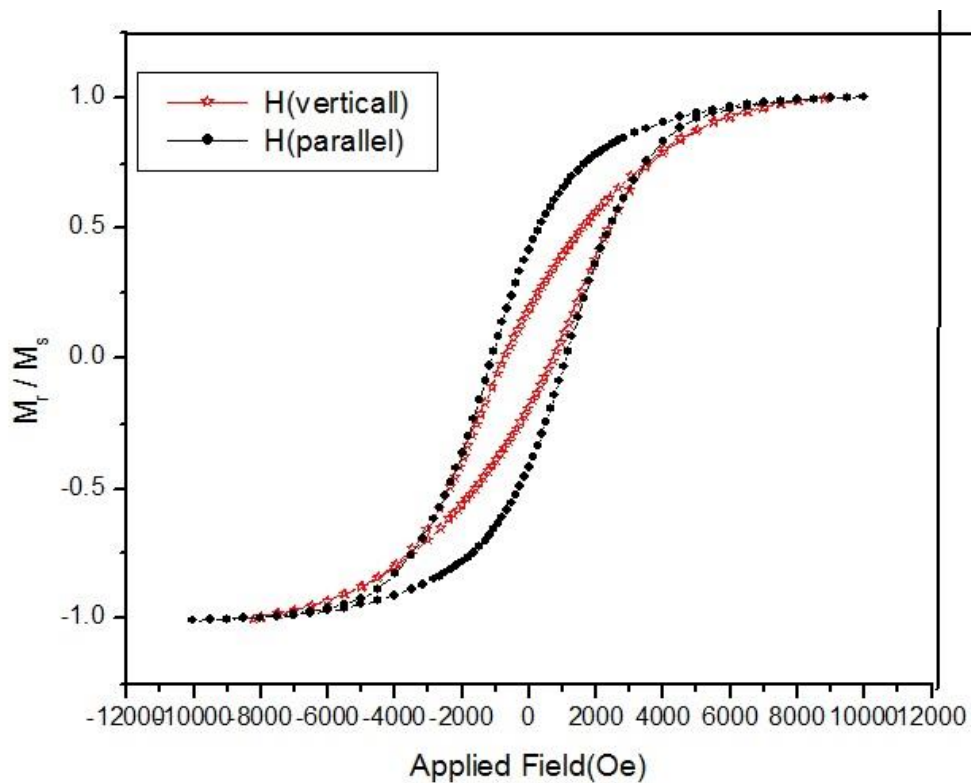
۳- بررسی جهت محور آسان مغناطیسی نانوسیم ها.

۴- بررسی مغناطش اشباع و تغییر آن با غلظت.

#### ۴-۱۱-۱- تعیین محور آسان مغناطیسی نانوسیم‌ها ساخته شده:

به لحاظ تجربی مغناطش تمایل دارد که در امتداد محورهای مشخص بلوری قرار گیرد. این اثر به عنوان ناهمسانگردی بلوری شناخته می‌شود. حضور ناهمسانگردی بلوری را می‌توان توسط منحنی های مغناطش یک نمونه ی تک بلور نشان داد. میدان های متفاوتی جهت مغناطیده کردن نمونه از جهتی به جهت دیگر نیاز است. محورهایی که در امتداد آن محورها مغناطش به آسانی به اشباع می رسد محورهای آسان و محورهایی که در امتداد آن محورها مغناطش به سختی به اشباع می رسد محورهای سخت می نامند. زمانی که یک ماده تنها یک محور آسان و یک محور سخت داشته باشد گفته می شود که ماده ناهمسانگردی تک محوری دارد.

آرایش اتم‌ها در مواد بلوری باعث می‌شود مغناطیس شدن در برخی جهات(محور آسان) از جهات دیگر(محور سخت) آسان تر باشد. به عنوان مثال در آهن (bcc) و نیکل (fcc) و کبالت (hcp) جهت‌های  $\langle 100 \rangle$ ،  $\langle 111 \rangle$  و  $\langle 002 \rangle$  به ترتیب راستای محور آسان بلوری می‌باشند. جهت تعیین محور آسان نمونه ها، حلقه پسماند نمونه شماره ۱ در دو راستای میدان اعمالی موازی صفحه لایه (عمود بر نانوسیم‌ها) و عمود بر صفحه (موازی نانوسیم‌ها) اندازه گیری گردید. در شکل ۴-۲۴ منحنی پسماند این نمونه در دو جهت موازی و عمود بر محور طولی نانوسیم ها نشان داده شده است. با توجه به این شکل وقتی که میدان موازی نانوسیم‌ها اعمال می‌شود نمونه راحت تر به اشباع می‌رسد که نشان دهنده این است که محور آسان مغناطیسی نمونه در جهت موازی با محور طولی نانوسیم می‌باشد. از طرفی تعیین محور آسان هر نانوسیم از رقابت بین ناهمسانگردی شکلی و ناهمسانگردی بلوری بدست می‌آید، در نانوسیم‌های آلیاژی آهن نیکل می‌توان پیش بینی کرد ناهمسانگردی بلوری برای اتم‌های آهن و نیکل در مقابل ناهمسانگردی شکلی قابل اغماض است بنابراین سهم ناهمسانگردی بلوری برای تعیین محور آسان حذف می‌شود و فقط ناهمسانگردی شکلی تاثیر گذار است. در ادامه با توجه به نتایج بدست آمده، اندازه‌گیری‌های حلقه پسماند برای نمونه های دیگر فقط در جهت موازی با محور نانوسیم‌ها انجام شد.



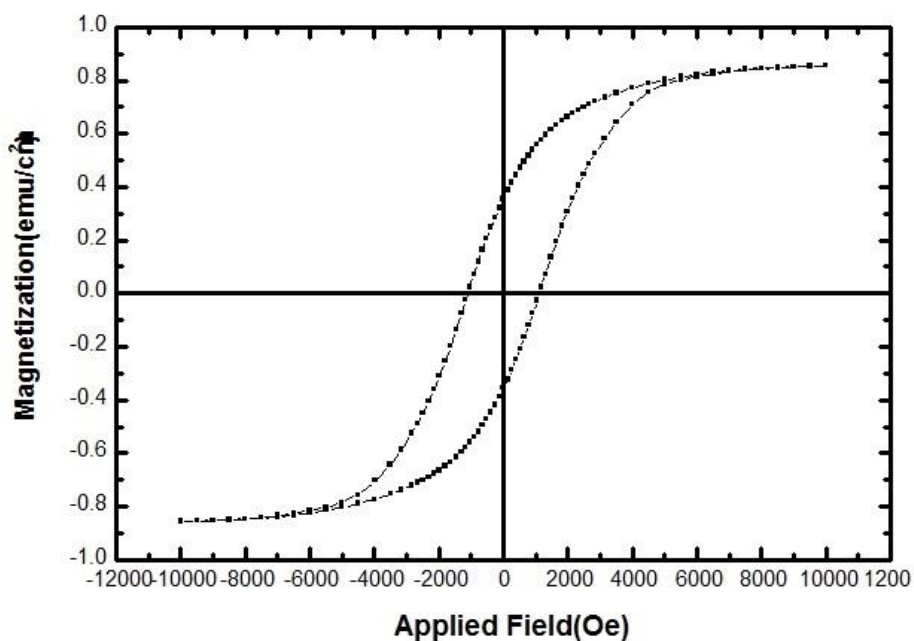
شکل ۴-۲۴: حلقه‌های پسماند نانوسیم‌های شماره یک در دمای محلول الکترولیت  $30^{\circ}\text{C}$  در دو جهت موازی و عمود بر محور طولی نانوسیم.

#### ۴-۱۱-۲- بررسی خواص مغناطیسی نانوسیم‌های ساخته شده در دمای محلول الکترولیت $30^{\circ}\text{C}$

الف: نانوسیم های  $\text{Fe}_{36}\text{Ni}_{64}$

در شکل ۴-۲۵ حلقه پسماند مربوط به این نانوسیم ها آورده شده است که نشان می‌دهد نمونه در دمای اتاق خاصیت فرومغناطیس دارد. لازم به ذکر است که برای همه نمونه ها میدان اعمالی موازی محور نانوسیم‌ها بوده است.





شکل ۴-۲: حلقه پسماند نانوسیم‌های  $Fe_{36}Ni_{64}$  در دمای محلول  $30^{\circ}C$ .

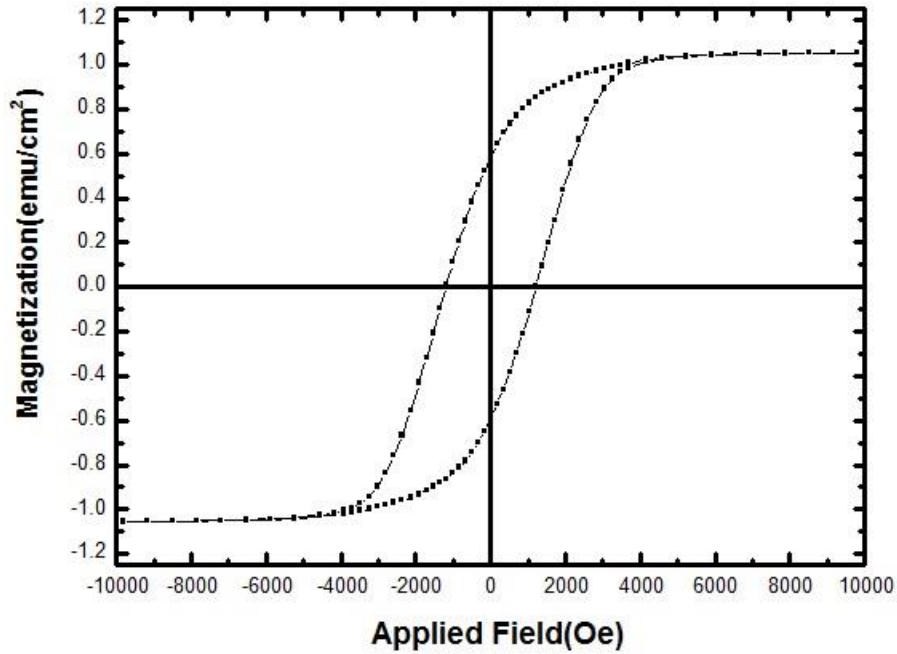
مقادیر استخراج شده برای میدان وادارندگی ( $H_c$ ) و مغناطش اشباع ( $M_s$ ) و نسبت مربعی  $(\frac{M_r}{M_s})$  آن به ترتیب برابر  $1105 Oe$ ،  $0.185 \text{ emu/cm}^2$  و  $0.41$  می‌باشند.

محمد شاکر سالم<sup>۱</sup> و همکاران در سال (۲۰۱۲) نانوسیم‌های با ترکیب آلیاژی  $Ni_{1-x}Fe_x$  رشد دادند، که مقدار گزارش شده میدان وادارندگی آنها با توجه به مقدار  $x$  در حدود  $1400-1200$  اورستد و مقدار مغناطش اشباع آنها بر حسب واحد  $\text{emu/cm}^3$  حدود  $1000-800$  می‌باشد [۵۰]. رضانی و همکاران نانوسیم‌های  $Ni_{0.3}Fe_{0.7}$  را به روش الکتروانباشت پالسی رشد دادند [۵۱] آنها گزارش کردند که محور آسان نمونه در راستای محور نانوسیم‌ها بوده، مقدار میدان وادارندگی و نسبت مربعی در این راستا برای نانوسیم‌های با طول حدود  $3 \mu m$  به ترتیب برابر  $1050 Oe$  و  $0.16$  می‌باشد که خیلی نزدیک به مقدار اندازه‌گیری شده در این کار می‌باشد.

<sup>۱</sup>-Shaker

ب: نانوسیم های  $Fe_{38}Ni_{62}$

در شکل ۴-۲۶ حلقه پسماند مربوط به این نمونه نشان داده شده است.

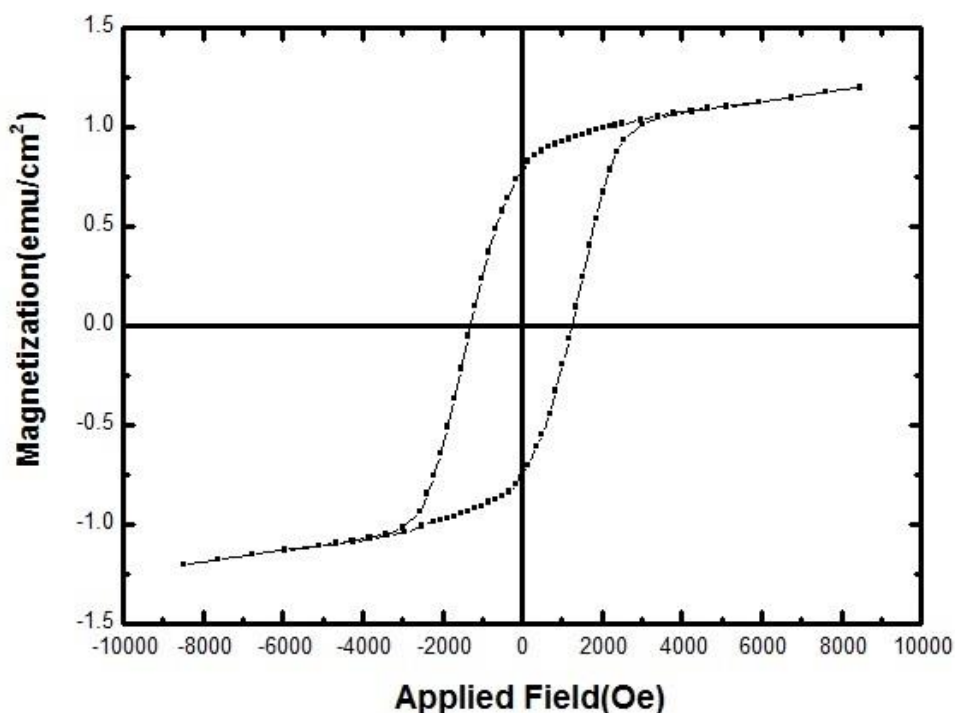


شکل ۴-۲۶: حلقه پسماند نانوسیم‌های  $Fe_{38}Ni_{62}$  در دمای محلول الکترولیت  $30^{\circ}C$ .

این شکل نشان می‌دهد که مغناطش اشباع و میدان وادارندگی نسبت به نمونه با غلظت سولفات آهن کمتر (نمونه قبلی) افزایش پیدا کرده است. در این نمونه میدان وادارندگی و مغناطش اشباع و نسبت مربعی به ترتیب برابر  $1198Oe$ ،  $0.55 emu/cm^2$  و  $0.55$  می‌باشد. افزایش مغناطش اشباع در این نمونه در مقایسه با نمونه قبلی بدلیل افزایش آهن در آلیاژ می‌باشد.

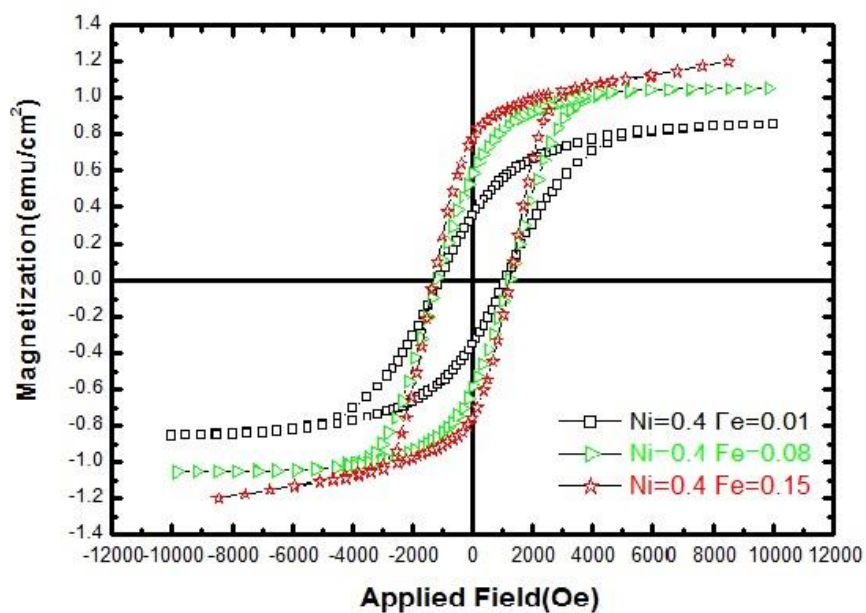
### ج: نانوسیم های $Fe_{44}Ni_{56}$

حلقه پسماند مربوط به این نانوسیم‌ها در شکل ۴-۲۷ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود مجدداً با افزایش غلظت سولفات آهن در محلول الکترولیت، مغناطش اشباع و میدان وادارندگی افزایش پیدا کرده است. با افزایش آهن فاز مخلوطی از آهن و نیکل وجود دارد به طوری که باعث افزایش وادارندگی و نسبت مربعی می‌شود.



شکل ۴-۲۷: حلقه پسماند نانوسیم‌های  $Fe_{44}Ni_{56}$  در دمای محلول الکترولیت  $30^{\circ}C$ .

به منظور مقایسه، حلقه‌های پسماند هر سه نمونه در شکل ۴-۲۸ نشان داده شده است. در جدول ۴-۹ مقادیر میدان وادارندگی، مغناطش پسماند، مغناطش اشباع و نسبت مربعی هر سه نمونه نانوسیم ساخته شده در دمای الکترولیت  $30^{\circ}C$  ذکر شده اند.

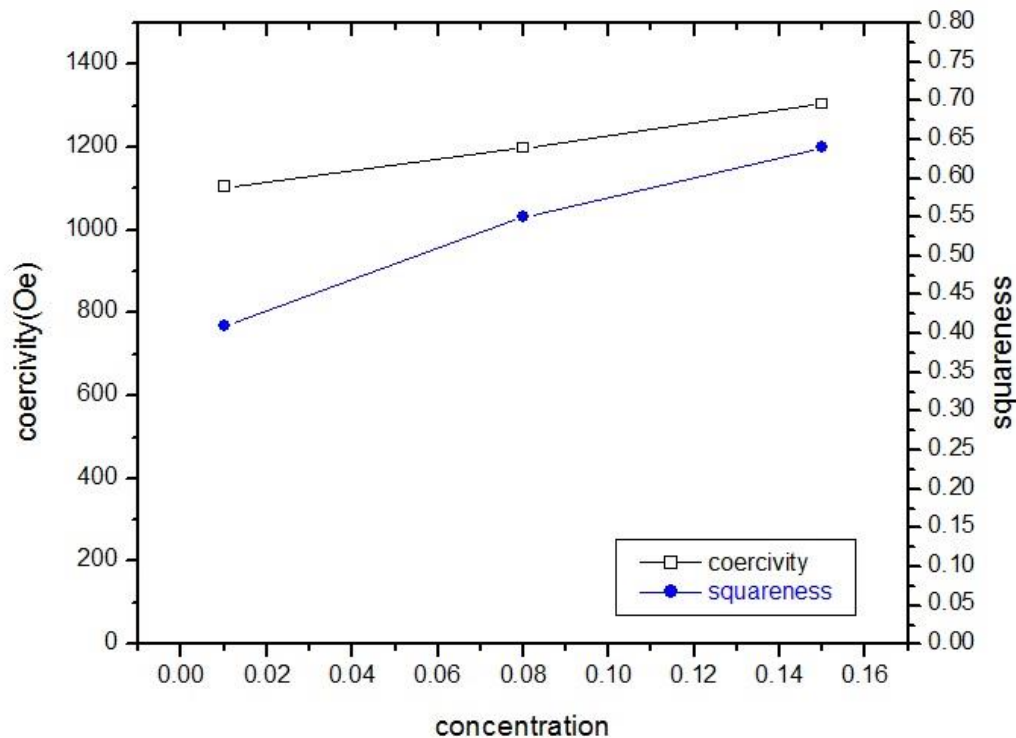


شکل ۴-۲۸: حلقه های پسمانده هر سه نمونه نانو سیسم ساخته شده در دمای محلول الکترولیت ۳۰°C.

جدول ۴-۹: پارامترهای استخراج شده از اندازه گیری های مغناطیسی نانوسیم ها ساخته شده با غلظت های متفاوت در دمای الکترولیت ۳۰°C.

شماره نمونه	نوع محلول	$H_{cll} (O_e)$	$M_r (\frac{emu}{cm^2})$	$M_s (\frac{emu}{cm^2})$	$s = M_r / M_s$
۱	سولفات نیکل ۰/۴ مولار - سولفات آهن ۰/۰۱ مولار	۱۱۰۵	۰/۳۴	۰/۸۵	۰/۴۱
۲	سولفات نیکل ۰/۴ مولار - سولفات آهن ۰/۰۸ مولار	۱۱۹۸	۰/۵۷	۱/۰۵	۰/۵۵
۳	سولفات نیکل ۰/۴ مولار - سولفات آهن ۰/۱۵ مولار	۱۳۰۵	۰/۷۶	۱/۲	۰/۶۴

در شکل ۴-۲۹ تغییرات وادارندگی و نسبت مربعی نسبت بر حسب غلظت آهن موجود در آلیاژ نشان داده شده است.



شکل ۴-۲۹: تغییرات وادارندگی و نسبت مربعی با غلظت آهن در آلیاژ NiFe در دمای محلول الکترولیت  $30^{\circ}\text{C}$

در سال ۲۰۰۶ میلادی نیز لین کاو و همکارانش [۵۲] پس از ساخت نانوسیم‌های  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$  بیشینه وادارندگی برای آنها را به ازای  $x = 0.7$  گزارش کردند. این گروه علت افزایش وادارندگی و نسبت مربعی در نانوسیم‌ها را چنین بیان کردند: برای عناصر واسطه مانند کبالت چگالی الکترونی اوربیتال های  $3d$  و  $4s$  دو فاکتور مهم و تاثیر گذار در چگالی بار نزدیک هسته آهن می باشد. قله آهن در نوار اسپینی خود دارای حفره هایی است که با افزایش کبالت جمع حفره ها در نوار ظرفیت کاهش یافته در حالی که در نوار رسانش حفره ها افزایش می یابند بنابراین گشتاور مغناطیسی کل افزایش پیدا کرده و وادارندگی افزایش پیدا می کند. گروه تحقیقاتی دیگر با استفاده از فرآیند آندایز دو مرحله ای

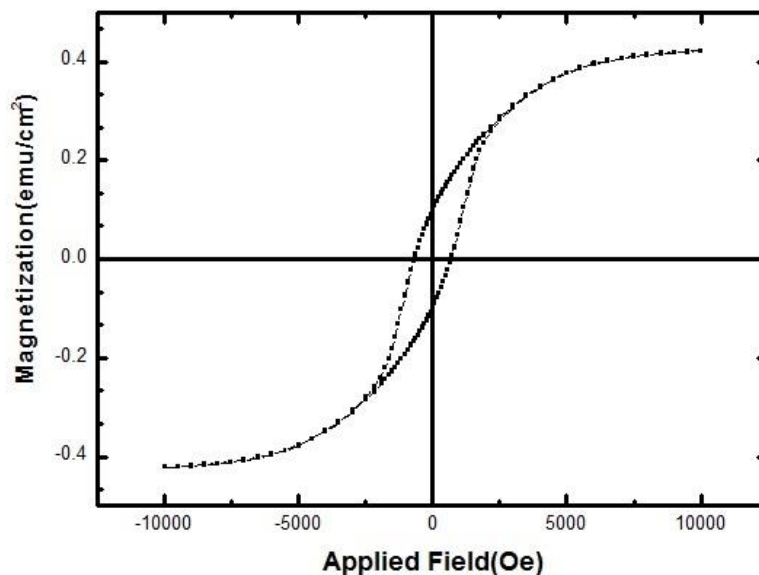
قالب اکسید آلومینا را تهیه و با استفاده از الکتروانباشت AC نانو سیم های آلیاژی آهن نیکل با قطر ۳۰ نانومتر را ساختند [۵۳]. آنها وادارندگی و نسبت مربعی را برای این نانوسیم های آلیاژی به ترتیب ۱۱۰۰ اورستد و ۰/۹۹ گزارش کردند.

#### ۴-۱۱-۳- بررسی خواص مغناطیسی نانوسیم های ساخته شده در دمای الکتروولیت ۶۰°C

جهت بررسی تاثیر دمای الکتروولیت در خواص مغناطیسی رشد یافته، حلقه پسماند آنها با میدان اعمالی موازی با محور نانوسیم ها اندازه گیری شدند که در ادامه به نتایج حاصل از این اندازه گیری پرداخته شده است.

الف: نانوسیم های نمونه شماره ۱ (تهیه شده از محلول با غلظت سولفات آهن ۰/۰۱ مولار و سولفات نیکل ۰/۴ مولار در دمای الکتروولیت ۶۰°C)

در شکل ۴-۳۰ حلقه پسماند مربوط به نانوسیم های نمونه شماره ۱ نشان داده شده است.



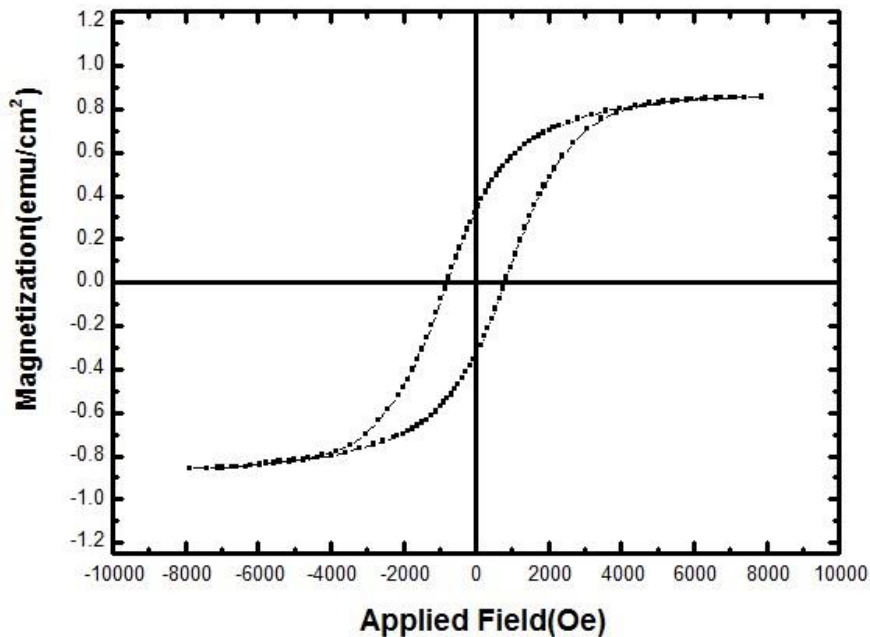
شکل ۴-۳۰: حلقه پسماند نانوسیم های نمونه شماره ۱

با توجه به این اندازه‌گیری مقادیر میدان وادارندگی و مغناطش اشباع و نسبت مربعی آن برای این نمونه به ترتیب برابر  $684 \text{ Oe}$ ،  $0.42 \text{ emu/cm}^2$  و  $0.24$  بدست آمدند.

ب: نانوسیم های نمونه شماره ۲ (تهیه شده از محلول با غلظت سولفات آهن  $0.08$  مولار و

سولفات نیکل  $0.4$  مولار در دمای الکترولیت  $60^\circ\text{C}$ )

شکل ۴-۳۱ حلقه پسماند مربوط به این نمونه را نشان می‌دهد.

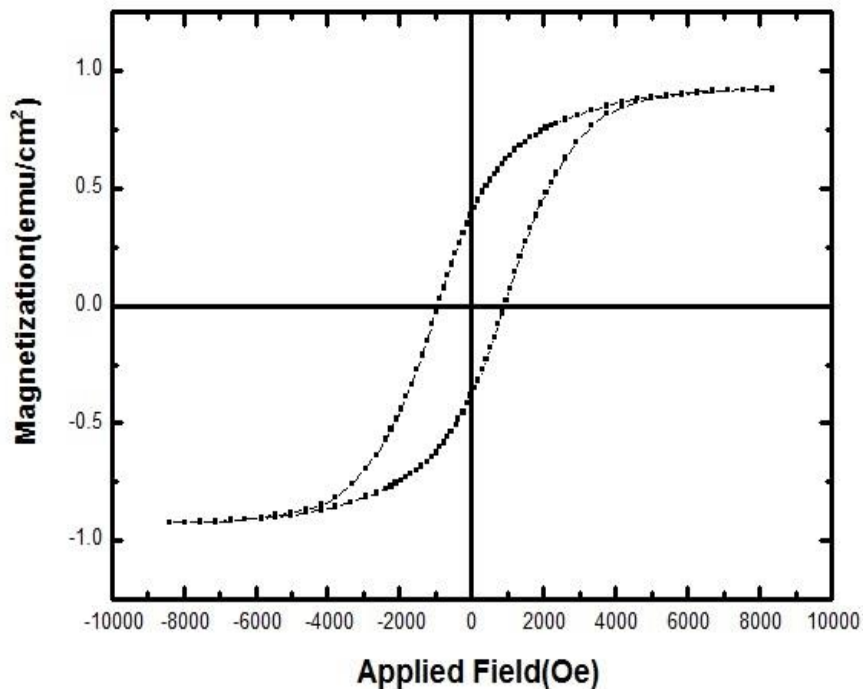


شکل ۴-۳۱: حلقه پسماند نانوسیم‌های نمونه شماره ۲

همانطور که از شکل پیداست که مغناطش اشباع و میدان وادارندگی نسبت به نمونه با غلظت سولفات آهن کمتر (نمونه شماره ۱) افزایش یافته است. در این نمونه مقادیر میدان وادارندگی و مغناطش اشباع و نسبت مربعی به ترتیب برابر  $812 \text{ Oe}$ ،  $0.81 \text{ emu/cm}^2$  و  $0.37$  بدست آمدند.

ب: نانوسیم های نمونه شماره ۳ (تهیه شده از محلول با غلظت سولفات آهن ۰/۱۵ مولار و سولفات نیکل ۰/۴ مولار در دمای الکترولیت ۶۰°C)

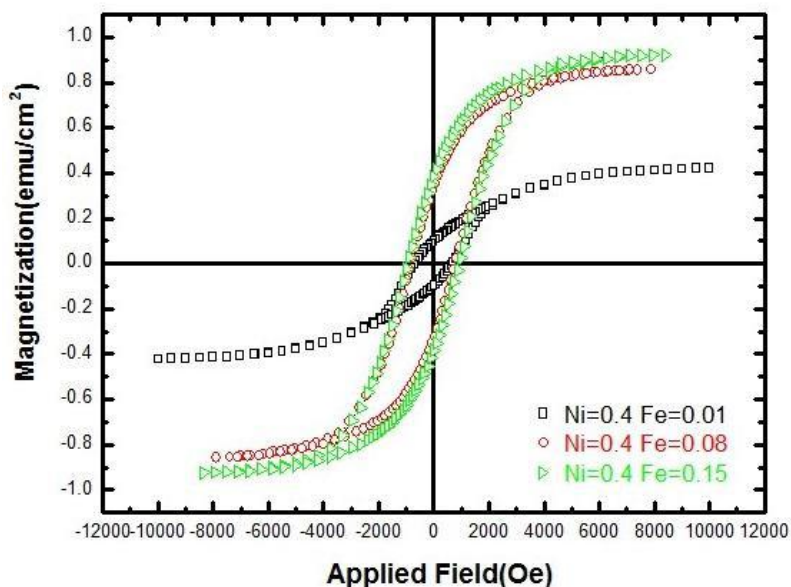
حلقه پسماند مربوط به این نانوسیم ها در شکل ۴-۳۲ آمده است. همانطور که از شکل پیداست با افزایش غلظت سولفات آهن در محلول الکترولیت میدان وادارندگی، مغناطش اشباع و نسبت مربعی افزایش پیدا کرده است. مقادیر مربوط از این اندازه گیری به ترتیب ۹۴۰ Oe،  $0.92 \text{ emu/cm}^2$  و ۰/۴۲ بدست آمدند.



شکل ۴-۳۲: حلقه پسماند نانوسیم های نمونه شماره ۳

به منظور مقایسه در شکل ۴-۳۳ حلقه پسمانده هر سه نمونه نانو سیم تهیه شده در دمای محلول الکترولیت ۶۰°C نشان داده شده است. با توجه به شکل ۴-۳۳ با افزایش غلظت آهن در محلول الکترولیت مقادیر وادارندگی و نسبت مربعی در دمای ۶۰°C افزایش یافته است.





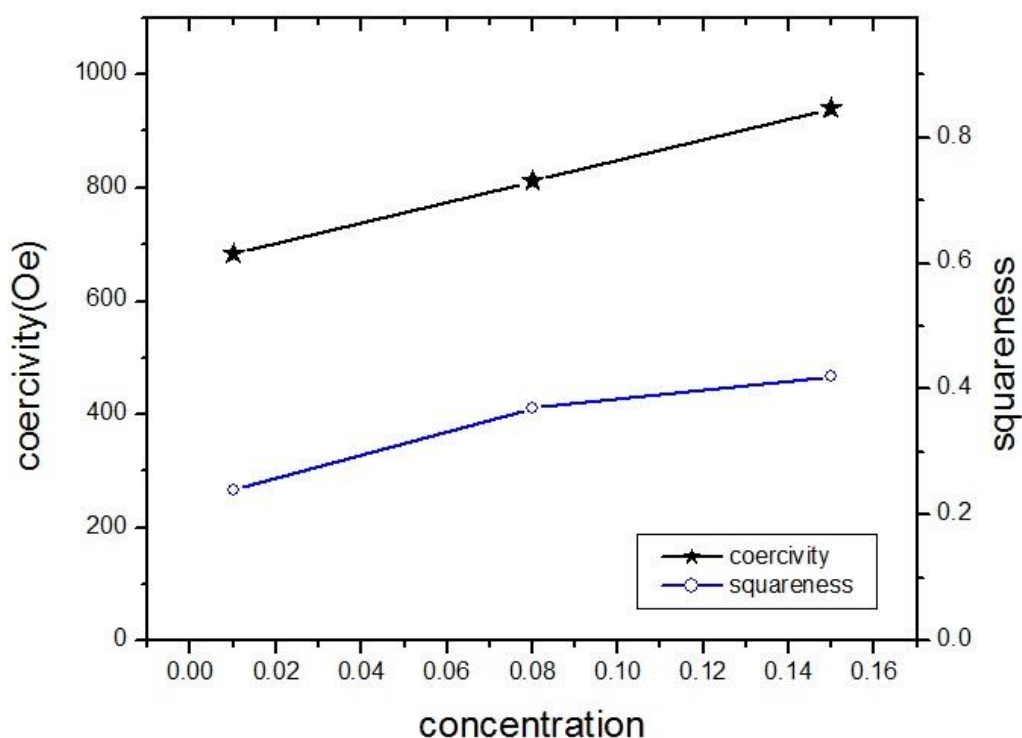
شکل ۴-۳۳: حلقه‌های پسمانده هر سه نمونه نانو سیم تهیه شده در دمای محلول  $60^{\circ}\text{C}$ .

در جدول ۴-۱۰ به منظور مقایسه مقادیر میدان و ادارندگی، مغناطش باقی مانده، مغناطش پسمانده، مغناطش اشباع و نسبت مربعی هر سه نمونه نانوسیم ساخته شده در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  گزارش شده است.

جدول ۴-۱۰: اندازه گیری‌های مغناطیسی نانوسیم‌ها ساخته شده با غلظت‌های متفاوت در دمای  $60^{\circ}\text{C}$ .

شماره نمونه	نوع محلول	$H_{cll} (O_e)$	$M_r (\frac{emu}{cm^2})$	$M_s (\frac{emu}{cm^2})$	$s = M_r/M_s$
۱	سولفات نیکل ۰/۴ مولار - سولفات آهن ۰/۰۱ مولار	۶۸۴	۰/۱۰	۰/۴۲	۰/۲۴
۲	سولفات نیکل ۰/۴ مولار - سولفات آهن ۰/۰۸ مولار	۸۱۲	۰/۲۹	۰/۸۱	۰/۳۷
۳	سولفات نیکل ۰/۴ مولار - سولفات آهن ۰/۱۵ مولار	۹۴۰	۰/۳۸	۰/۹۲	۰/۴۲

در شکل ۴-۳۴ تغییرات میدان وادارندگی و نسبت مربعی با افزایش غلظت آهن در محلول در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  درجه آمده است. بررسی این شکل نشان می‌دهد که در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  درجه میدان وادارندگی و نسبت مربعی با افزایش آهن در محلول افزایش یافته ولی نسبت به دمای  $30^{\circ}\text{C}$  کاهش پیدا کرده است.



شکل ۴-۳۴: تغییرات وادارندگی و نسبت مربعی با افزایش غلظت آهن در دمای الکترولیت  $60^{\circ}\text{C}$

با توجه به اندازه گیری های انجام شده و مقادیر بدست آمده مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت آهن در محلول الکترولیت و ثابت نگه داشتن غلظت نیکل در دمای محلول  $30^{\circ}\text{C}$  ، مقادیر میدان وادارندگی، مغناطش اشباع و نسبت مربعی افزایش می‌یابد و وقتی که انباشت در دمای محلول  $60^{\circ}\text{C}$  انجام می‌شود باز هم با افزایش غلظت یون های آهن در محلول الکترولیت مقادیر میدان وادارندگی، مغناطش اشباع و نسبت مربعی افزایش می‌یابد. اما وقتی نانوسیم‌ها در دمای

محلول الکترولیت  $60^{\circ}\text{C}$  ساخته می‌شوند، مقادیر  $\text{Ms}$ ،  $\text{Hc}$  و  $\text{S}$  نسبت به مقادیر آن در دمای  $30^{\circ}\text{C}$  کاهش می‌یابد. از طرفی بررسی مغناطش اشباع نمونه‌ها نشان می‌دهد که پس از بالا بردن دمای محلول الکترولیت، میزان مغناطش اشباع نسبت به دمای الکترولیت پایین کاهش می‌یابد دلیل این پدیده می‌تواند به علت رشد ریز بلورها در دمای بالا باشد.

یکی از مهمترین برهمکنش‌های مورد بررسی در ساختارهای مغناطیسی، برهمکنش‌های دور برد مغناطواستاتیک با منشأ برهمکنش دوقطبی میان نانوسیم‌ها می‌باشد. این نیرو با چرخاندن مغناطش نانوسیم‌ها سعی دارد که انرژی سیستم را کمینه کند با افزایش طول نانوسیم‌ها و در نتیجه نزدیکتر شدن نانوسیم‌ها به یکدیگر رفته رفته برهمکنش مغناطواستاتیک بین نانوسیم‌ها افزایش یافته و در نتیجه خواص مغناطیسی از جمله وادارندگی و نسبت مربعی شروع به کاهش می‌کند [۵۴]. با این وجود در نمونه‌های مورد بررسی در این تحقیق قطر کوچک، فاصله زیاد نانوسیم‌ها و حضور ماده غیر مغناطیسی اکسید آلومینیوم که باعث جدایی نانوسیم‌ها شده، از اثر و سهم چنین برهمکنش‌هایی کاسته است.

به دلیل بالا بودن مقاومت لایه سدی و در نتیجه عدم تحمل جریان بالا توسط این لایه جریان افزایش می‌یابد و به دنبال آن لایه سدی مربوط به برخی از نانوسیم‌ها تخریب شده و در نتیجه جریان عبوری از سایر نانوسیم‌ها افزایش می‌یابد، و این افزایش جریان باعث می‌شود در این نانوسیم‌ها سرریزی اتفاق بیفتد، و در نتیجه احیای یون‌های نیکل و آهن در کل نانوسیم‌ها هم کاهش یابد. همچنین به دلیل افزایش جریان در برخی از نانوسیم‌ها همه نانوسیم‌ها به صورت یکنواخت پر نمی‌شوند و مقدار بهره الکتروانباشت افت می‌کند. شاید بتوان با افزایش دما میزان بهره الکتروانباشت را افزایش داد اما کاهش بهره در جریان‌های بالا را باید با یکنواخت کردن لایه سدی و پر کردن ریشه‌های قالب متخلخل توسط یک ماده غیر مغناطیسی مناسب بهبود بخشید [۵۵].

در نانوسیم‌های آلیاژی آهن-نیکل تغییر نسبت مربعی در راستای موازی محور نانوسیم که میدان خارجی اعمال کردیم بیشتر از راستای عمود بر نانوسیم‌هاست [۵۶]، پس می‌توانیم بگوییم که

نانوسیم‌های آلیاژی آهن- نیکل وقتی که میدان اعمالی موازی محور نانوسیم‌هاست خواص مغناطیسی بهتری از خود نشان می‌دهند. زیرا که ناهمسانگردی شکلی نانوسیم‌ها بزرگتر از ناهمسانگردی بلوری است، بنابراین ناهمسانگردی شکلی در تعیین محور آسان نانوسیم‌ها مرجح است زیرا در این کار از ورقه آلومینیوم با درصد خلوص بالا استفاده شد که این منجر به رشد نانوسیم‌های موازی گردید.

انرژی ناهمسانگردی شکلی، با افزایش قطر و کاهش نسبت طول به قطر، شدیداً کاهش یافته و بر خواص نانوسیم‌های با قطر بزرگ تاثیرگذار است. البته هنگامی که نسبت طول به قطر نانوسیم‌ها از ۱۰ بزرگتر باشد، این انرژی به حالت اشباع میرسد. در این تحقیق نسبت طول به قطر برای همه نمونه‌ها بیشتر از ۱۰ می‌باشد بنابراین می‌توان گفت که عامل ناهمسانگردی شکلی برای همه‌ی نانوسیم‌های آلیاژی بررسی شده یکسان است و نمی‌توان این عامل را دلیل اصلی برای افزایش وادارندگی و نسبت مربعی در غلظت‌های مختلف دانست [۵۷].

نسبت مربعی برای همه‌ی نمونه‌ها با افزایش زاویه‌ی میدان اعمالی نسبت به محور سیم کاهش می‌یابد یعنی برای نانوسیم‌ها نسبت مربعی موازی، خیلی بزرگتر از حالت عمودی است. بنابراین، محور آسان مغناطیسی تمایل دارد که در جهت موازی محور نانوسیم‌ها جهت‌گیری کند که این در توافق با ناهمسانگردی شکلی ذاتی نانوسیم‌هاست. عامل ناهمسانگردی بلوری نانوسیم‌ها با توجه به نتایج آنالیز XRD قابل بررسی می‌باشد. از آنجایی که در غلظت‌های مختلف نانوسیم‌ها فاز بلوری یکسان آهن - نیکل با جهت (۱۱۰) نتیجه می‌شود لذا برای همه‌ی نمونه‌های نانوسیم‌های آلیاژی FeNi مورد مطالعه، عامل ناهمسانگردی بلوری یکسان است.

با توجه به گزارش‌های موجود در رابطه با تحلیل خواص مغناطیسی نانوسیم‌هایی مغناطیسی، بخصوص در مورد نانوسیم‌های کبالت، که تغییر فاز بلوری (از hcp به fcc و برعکس)، چرخش محور آسان بلوری نسبت به راستای نانوسیم و رقابت بین ناهمسانگردی شکل و بلوری را عوامل اصلی تفاوت‌های چشمگیر در مقادیر کمیتهایی نظیر وادارندگی و نسبت مربعی می‌دانند [۵۸]. ما نیز در صدد بررسی میکروساختار تعدادی از نمونه‌های ساخته شده در شرایط متفاوت انباشت برآمدیم. از

اینرو از میان نمونه‌های تهیه شده، تعدادی را انتخاب نموده و الگوی پراش اشعه ایکس آنها را مقایسه کردیم و دریافتیم که همه آنها دارای ساختار بلوری Ni-Fe با قله مرجح (۱۱۰) می‌باشند. به عبارت دیگر در همه نمونه‌ها ساختاری به ظاهر تک بلور با صفحاتی که نشانگر محور آسان مغناطیسی‌اند دیده شد. از این رو تغییر مقادیر وادارندگی نیازمند بررسی‌های بیشتر بود.

pH محلول الکترولیت اولیه در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد کمتر از ۳ ارزیابی شد. بعلاوه این کمیت برای همه نمونه‌های ساخته شده در این تحقیق کمتر از ۷ (حدود ۴) بوده و فرایند انباشت با یک محلول اسیدی انجام شد. بنابراین در همه این موارد حضور یون هیدروژن در محلول، امری مسلم و استفاده از لفظ اسیدیته بجای pH کاملاً با مسمی بود. از طرفی با توجه به رابطه بین غلظت یون هیدروژن در محلول و pH آن بر طبق رابطه (۴-۱) بصورت [۵۹]:

$$PH = -\log H^+ \quad (۱-۴)$$

و میل رقابتی یون‌های هیدروژن و یون‌های نیکل آهن برای احیا شدن، به نظر می‌رسد که افزایش اسیدیته محلول الکتروانباشت و کاهش غلظت یون هیدروژن در محلول باعث افزایش تعداد یون‌های نیکل آهن احیا شده و در نتیجه باعث بهبود خواص مغناطیسی نمونه شده است.

## ۴-۱۲- نتیجه گیری:

در تحقیق حاضر، با استفاده از قالب آلومینای آندی ساخته شده، ابتدا نانوسیم‌های آلیاژی FeNi را به روش الکتروانباشت مستقیم تولید کردیم. نانوسیم‌ها با استفاده از غلظت های ذکر شده در جدول ۴-۲ در دو دمای محلول الکتروولیت ۳۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد تولید شدند. با استفاده از اندازه گیری‌های XRD، تصاویر FESEM و اندازه گیری‌های XRF، خواص ساختاری و درصد آلیاژی نانوسیم‌ها بررسی شدند. همچنین با انجام آنالیز VSM، خواص مغناطیسی نمونه‌ها بررسی شدند.

نتایج این بررسی‌ها نشان داد که در همه نمونه‌ها آنالیز XRD قله‌های (۱۱۰) می‌تواند به ساختار مکعبی مرکز وجهی آلیاژ آهن-نیکل نسبت داده شود مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت یونهای آهن شدت قله پراش اشعه ایکس نمونه‌ها در دمای الکتروولیت  $30^{\circ}\text{C}$  افزایش می‌یابد. با اعمال شرایط غلظت محلول با اضافه شدن غلظت یون‌های آهن در محلول منجر به بزرگتر شدن ذرات بلوری می‌شود و پهنای قله در نیمه ارتفاع بیشینه افزایش یافته که خود دلیلی بر افزایش نیروی وادارندگی است. بطور کلی می‌توان گفت با افزایش درصد آهن در آلیاژ اتم‌های آهن با اتم‌های نیکل جایگزین می‌شوند و می‌دانیم که نیکل وادارندگی کم و نسبت مربعی بالایی دارد که با افزایش آهن فاز مخلوطی از آهن و نیکل وجود دارد به طوری که باعث افزایش وادارندگی و نسبت مربعی می‌شود. و در نهایت سیستم به سمت رفتار نانوسیم‌های آهن با وادارندگی بالا می‌رود. از طرفی جابجایی خیلی کم قله‌ها به سمت چپ بیانگر نفوذ نیکل اتمی با شعاع کمتر در ساختار آهن می‌باشد که منجر به تشکیل ساختار آلیاژی می‌شود.

با توجه به اندازه گیری‌های انجام شده و محاسبات با افزایش غلظت آهن در محلول الکتروولیت و ثابت نگه داشتن غلظت نیکل در دمای محلول  $30^{\circ}\text{C}$  درجه وادارندگی و نسبت مربعی افزایش می‌یابد و وقتی که ما دمای محلول را به  $60^{\circ}\text{C}$  درجه می‌رسانیم باز هم در دمای  $60^{\circ}\text{C}$

درجه با افزایش غلظت یون های آهن در محلول الکترولیت وادارندگی و نسبت مربعی افزایش می یابد. اما وقتی دمای محلول الکترولیت را بالا می بریم وادارندگی و نسبت مربعی نسبت به دمای  $30^{\circ}\text{C}$  درجه کاهش می یابد.

از طرفی بررسی مغناطش اشباع نمونه ها نشان می دهد که پس از بالا بردن دمای محلول الکترولیت از میزان مغناطش اشباع نسبت به دمای پایین کاسته شده است مدت این امر می تواند به علت رشد ریز بلورها در دمای بالا باشد. به دلیل نامناسب بودن دمای و بالابودن مقاومت لایه سدی و در نتیجه عدم تحمل جریان بالا توسط این لایه جریان افزایش می یابد و به دنبال آن لایه سدی مربوطه به برخی از نانوسیم ها تخریب شده و در نتیجه جریان عبوری از سایر نانوسیم ها افزایش می یابد، و این افزایش جریان باعث می شود در این نانوسیم ها سرریزی اتفاق بیفتد، و در نتیجه احیای یون های نیکل و آهن در کل نانوسیم ها هم کاهش می یابد.

## References

- [1] Sheng, P., & Tang, Z. (Eds.). (2003). *Nano Science and Technology: Novel Structures and Phenomena*. CRC Press.
- [2] Roszek, B. (2005). Jong WH de, Geertsma RE. "Nanotechnology for medical applications: state-of-the-art in materials and devices", RIVM report 265001001, 2005. RIVM. *National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands*.
- [3] Sarkar, J., Khan, G. G., & Basumallick, A. (2007). Nanowires: properties, applications and synthesis via porous anodic aluminium oxide template. *Bulletin of Materials Science*, **30(3)**, 271-290.
- [4] Sun, L., Hao, Y., Chien, C. L., & Searson, P. C. (2005). Tuning the properties of magnetic nanowires. *IBM Journal of Research and Development*, **49(1)**, 79-102.
- [5] Mccurrie, R. A. (1994), *Ferromagnetic Materials Structure and properties*, University of Bradford, UK,
- [6] Davis, D. (2005), Thesis, B.S, Texas tech University.
- [7] Sun L. Y. Hao and P. C. Searson, (2005), *IBM J. RES& DEV*, **49**, 79-102,
- [8] Lindeberg, M., & Hjort, K. (2003). Interconnected nanowire clusters in polyimide for flexible circuits and magnetic sensing applications. *Sensors and Actuators A: Physical*, **105(2)**, 150-161.
- [9] Zambov, L. M. C. Popov, M. F. Plass, A. Bock and M. Jelinek, (2000), *J.Appl. Phys.* **70**, 603.
- [10] Meada, R. O. Devenyi, A. Joannopoulos, J. D. Alehand, O. L (2003), *J.Appl. Phys.* D **36**, R 17
- [11] Schmidt, H. (2001). Nanoparticles by chemical synthesis, processing to materials and innovative applications. *Applied organometallic chemistry*, **15(5)**, 331-343.
- [12] Slipchenko. V. N and Snarskii, A. A. (1974), "Influence of the anisotropy of the thermal conductivity on the transverse thermoelectric power", *Sov. Phys. Semicond.* **8**, 2010
- [13] Samoilovich, A. G. and Snarskii, A. A. (1979), "Investigation of thermoelectric eddy currents", *Sov. Phys. Semicond.* **13**, 1539
- [14] Dumpich, G., Krome, T. P., & Hausmanns, B. (2002). Magnetoresistance of single Co nanowires. *Journal of magnetism and magnetic materials*, **248(2)**, 241-247.



[15] Kawai, S., & Ueda, R. (1975). Magnetic properties of anodic oxide coatings on aluminum containing electrodeposited Co and Co-Ni. *Journal of the Electrochemical Society*, *122*(1), 32-36.

[16] Shiraki, M., Wakui, Y., Tokushima, T., & Tsuya, N. (1985). Perpendicular magnetic media by anodic oxidation method and their recording characteristics. *Magnetics, IEEE Transactions on*, *21*(5), 1465-1467.

[17] Bandyopadhyay, S., & Nalwa, H. S. (2003). *Quantum dots and nanowires*. Amer Scientific Pub.

[18] Prinz, G. A. (1975), "Magnetolectronics," *Science*, vol. **282**, pp. 225 .

[19] Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Van Dau, F. N., Petroff, F., Etienne, P., & Chazelas, J. (1988). Giant magnetoresistance of (001) Fe/ (001) Cr magnetic superlattices. *Physical review letters*, *61*(21), 2472.

[20] Chiriac, H., Ovari, T. A., Moga, A. E., & Urse, M. (2003). Preparation and magnetic properties of Ni<sub>8</sub>~0Fe<sub>2</sub>~0 nanowire arrays. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, *5*(1), 257-260.

[21] Chiriac, H., Moga, A. E., Urse, M., & Óvári, T. A. (2003). Preparation and magnetic properties of electrodeposited magnetic nanowires. *Sensors and Actuators A: Physical*, *106*(1), 348-351.

[22] Liu, Q. F. Gao, C. X., Xiao, J. J., & Xue, D. S. (2003). Size effects on magnetic properties in Fe<sub>0.68</sub>Ni<sub>0.32</sub> alloy nanowire arrays. *Journal of magnetism and magnetic materials*, *260*(1), 151-155.

[23] Liu, Q. F., Wang, J. B., Yan, Z. J., & Xue, D. S. (2004). The effect of diameter on micro-magnetic properties of Fe<sub>0.68</sub>Ni<sub>0.32</sub> nanowire arrays. *Journal of magnetism and magnetic materials*, *278*(3), 323-327.

[24] Wang, J. Q. Liu, D. Xue, y. Peng and F. S. Li, (2001), *J. Appl. Phys.* **34**, 3446 .

[25] Han, G. C., Zong, B. Y., & Wu, Y. H. (2002). Magnetic properties of magnetic nanowire arrays. *Magnetics, IEEE Transactions on*, *38*(5), 2562-2564.

[26] Wang, R. L., Tang, S. L., Nie, B., Fei, X. L., Shi, Y. G., & Du, Y. W. (2007). Fabrication and magnetic properties of ordered Fe<sub>60</sub>Pb<sub>40</sub> nanowire arrays electrodeposited in AAO templates. *Solid state communications*, *142*(11), 639-642.

[27] دکتر آخوندی و همکاران، (۱۳۸۴) ، آشنایی با تجهیزات فناوری نانوی ایران (اندازه گیری و تعیین مشخصات)، فضای جهانی، شماره ۱۰، ویرایش سوم.

[28] خیاطیان ع، (۱۳۸۴) ، پایان نامه کارشناسی ارشد، فیزیک حالت جامد دانشگاه کاشان.

- [29] <http://daypetronic.com/component/search/>.
- [30] Bennett, A. J., & Xu, J. M. (2003). Simulating collective magnetic dynamics in nanodisk arrays. *Applied physics letters*, **82**(15), 2503-2505.
- [31] Jianyu Liang and Jimmy Xu, (2002), *Journal of selected topics in Quantum Electronics*, **8**, 998- 1007.
- [32] Netelson, D. arxiv, (2003), *Cond-matter*, **24**, 1-16.
- [33] Farhoud, M., Ferrera, J., Lochtefeld, A. J., Murphy, T. E., Schattenburg, M. L., Carter, J. & Smith, H. I. (1999). Fabrication of 200 nm period nanomagnet arrays using interference lithography and a negative resist. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **17**(6), 3182-3185.
- [34] Hidetaka Asoh and Hideki Masuda, (2001), *Journal of the electrochemical society*, **148**, 152-156.
- [35] Kumar, S., Kumar, R., Kumar, S., & Chakarvarti, S. K. (2004). Electrochemical synthesis of metallic microstructures using etched ion tracks in nuclear track filters. *Current Science*, **87**(5), 642-645.
- [36] Li, A-P. Müller, F. A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele. (1999) "Polycrystalline Nanopore Arrays with Hexagonal Ordering on Aluminum", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. **17**, pp. 1428-1431.
- [37] Jessensky, O., Müller, F., & Gösele, U. (1998). Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Applied physics letters*, **72**(10), 1173-1175.
- [38] Knaack, S. A., Redden, M., & Onellion, M. (2004). AAO nanopore arrays: A practical entrée to nanostructures. *American journal of physics*, **72**(7), 856-859.
- [39] Zhang, X. Y., Xu, L. H., Dai, J. Y., & Chan, H. L. W. (2004). Fabrication and magnetic behavior of Co–Ni nanowire arrays with small diameters. *Physica B: Condensed Matter*, **353**(3), 187-191.
- [40] A.efthkhari, (2008), Nanostructural and materials in Electrochemistry, WILEYVCHVerlag GmbH Co KgaA.
- [41] O. Jessensky, F. Muller and U.Gosele, (1998), *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1173-1175.
- [42] Gerein, N. J., & Haber, J. A. (2005). Effect of ac electrodeposition conditions on the growth of high aspect ratio copper nanowires in porous aluminum oxide templates. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**(37), 17372-17385.
- [43] 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.

[44] Saedi, A., & Ghorbani, M. (2005). Electrodeposition of Ni–Fe–Co alloy nanowire in modified AAO template. *Materials Chemistry and Physics*, **91**(2), 417-423.

[45] Sharif, R., Shamaila, S., Ma, M., Yao, L. D., Yu, R. C., Han, X. F. & Khaleeq-ur-Rahman, M. (2008). Magnetic and microstructural characterizations of CoFe and CoFeB nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **320**(8), 1512-1516.

[46] Zhang, X. Y., Zhang, L. D., Lei, Y., Zhao, L. X., & Mao, Y. Q. (2001). Fabrication and characterization of highly ordered Au nanowire arrays. *J. Mater. Chem.*, **11**(6), 1732-1734.

[47] Kaufmann E. N. and Wiley J. & Sons, Inc (2003).

[48] گلی مقدم. م، (۱۳۹۲)، پایان نامه کارشناسی ارشد، فیزیک حالت جامد، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[49] B. Y. Yoo, S.C. Hernandez, B. Koo Y. Rheem and N.V.Myung, (2007), *Water Science and technology*. **55**, 149

[50] Mohamed Shaker Salem, Philip Sergelius, Robert Zierold, Josep M. Montero Moreno, Detlef Gorlitz and Kornelius Nielsch. (2012). *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**, 8549

[51] Almasi Kashi, M., Ramazani, A., Asgari, V., & Jafari-Khamse, E. (2013). *Journal of Nanostructures*, **3**(1), 11-15.

[52] Cao, L., Qiu, X., Ding, J., Li, H., & Chen, L. (2006). The effects of composition and thermal treatment on the magnetic properties of Fe<sub>100-x</sub> Co<sub>x</sub> nanowire arrays based on AAO templates. *Journal of materials science*, **41**(8), 2211-2218.

[53] Lee, K. H, Lee. H. Y. and jeung, W. Y. (2002). *J. Appl. Phys*, **39**, 10.

[54] Ciureanu, M., Béron, F., Ciureanu, P., Cochrane, R. W., Ménard, D., Sklyuyev, A., & Yelon, A. (2008). First order reversal curves (FORC) diagrams of Co nanowire arrays. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, **8**(11), 5725-5732.

[55] احمدزاده م، (۱۳۹۲)، پایان نامه کارشناسی ارشد، فیزیک حالت جامد دانشگاه کاشان.

[56] Zhang, X., Zhang, H., Wu, T., Li, Z., Zhang, Z., & Sun, H. (2013). Comparative study in fabrication and magnetic properties of FeNi alloy nanowires and nanotubes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **331**, 162-167.

[57] کیانی پور م، (۱۳۹۴)، پایان نامه کارشناسی ارشد، نانو فیزیک دانشگاه کاشان.

[58] Yang, S. G., Zhu, H., Ni, G., Yu, D. L., Tang, S. L., & Du, Y. W. (2000). A study of cobalt nanowire arrays. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **33**(19), 2388.

[59] <http://antoine.frostburg.edu/chem/senese/101/acidbase/faq/>

## **Abstract:**

In recent years, magnetic nanowires according to their applications in high-density magnetic storage media and Giant Magneto Resistane (GMR) have been of interest to many scientists and researchers. So far, different magnetic nanowires including single element and alloy nanowires such as NiFe were investigated. To prepare the nanowires, first a alumina template was prepared by the two-stage anodized method and then iron-nickl alloy nanowires were electrodeposited on alumina template with different electrolyte concentrations and tempratures. Morphology of the alumina template and nanowires were studied by using field effect scanning electron microscopy (FESEM) and structural properties of nanowires were investigated by using X-ray diffraction (XRD). Alloy elements percentages and magnetic properties of nanowires were studied by X- ray fluorescence spectroscopy analysis (XRF) and vibration sample magnetometer (VSM) respectively. FESEM images recorded from the porous alumina surface indicated that the best porous condition obtaines for voltage is 25V, electrolyte temperature 11 °C and deposit on time 3.5h. The result of X-ray diffraction showed that the NiFe alloy nanowires have a body centered cubic structure. These investigations indicated that increasing the concentration of iron in the electrolyte solution causes increase in iron atomic percentage and decrease in nickl atomic percentage in alloy. Magnetic measurements carried out on two sets of samples grown at 30 °C and 60 °C electrolyte temperatures. According to magnetic measurements carried out on solution temperatures of 30 °C and 60 °C, coercivity, saturation magnetization, and squareanss increase with increasing of iron ions concentration. But when the nanowires grows in an electrolyte solution temperature of 60 °C, the values of Hc, Ms, and S decrease compare to coresponding values in 30 °C temperature.

Keywords: NiFe nanowires, magnetic properties, anodic aluminum oxide



Faculty of Physics  
MSc thesis in Nano Physics

Growth and characterization of Ni - Fe nanowires by electrodeposition  
method

By: Mohsen Azadlotf

Supervisors:  
Dr. Mortaza Izadi Fard  
Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

July 2016