بررسی اثر pH و ولتاژ انباشت روی خواص مغناطیسی نانوسیم‌های $Fe_{97.5}Sn_{2.5}$

امجدیان، زهره[۱]؛ آستین‌چپ، بندر[۲]؛ عالمی‌پور، زهرا[۳]

[۱] گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان، سنندج

[۲] گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان، سنندج

[۳] گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان، سنندج

چکیده

در این مقاله نانوسیم‌های $Fe_{97.5}Sn_{2.5}$ با روش الکتروانباشت متناوب داخل قالب آلومینا که به روش آندایز دومرحله‌ای ساخته شد، انباشت شدند. سپس اثر pH ، ولتاژ متقارن و تابکاری حرارتی روی خواص مغناطیسی آن‌ها با استفاده از آنالیزهای مغناطوسنج نیروی گرادیان متناوب و طیف سنجی پراش اشعه ایکس بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش pH محلول الکترولیت، میدان وادارندگی از ۷۲۵ Oe تا ۸۷۰Oe افزایش می‌یابد و تغییر ولتاژ انباشت خواص مغناطیسی نانوسیم‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد. بطوریکه افزایش ولتاژ انباشت باعث بهبود خواص مغناطیسی و افزایش میدان وادارندگی از ۶۷۰Oe تا ۸۸۰Oe می‌شود. هم‌چنین تابکاری نمونه‌ها در pH ها و ولتاژهای مختلف باعث افزایش بلورینگی و در نتیجه افزایش خواص مغناطیسی می‌شود. در نهایت pH=۳/۵ ، ولتاژ ۳۰ v و دمای تابکاری ۶۰۰ °C به عنوان بهینه به دست آمدند.

Investigation of the effect of pH and deposit voltage on the magnetic properties $Fe_{97.5}Sn_{2.5}$ nanowires

Amjadian, Zohreh[1]; Astinchap, Bandar[2]; Alemipour, Zahra[3]

[1] *Physics group, Department of Science, University of Kurdistan, Sanandaj*
[2] *Physics group, Department of Science, University of Kurdistan, Sanandaj*
[3] *Physics group, Department of Science, University of Kurdistan, Sanandaj*

Abstract

In this paper, $Fe_{97.5}Sn_{2.5}$ nanowires were deposited by AC electrodeposition into the alumina template witch was made by two-step anodized. Then the effect of pH, symetric voltage and annealing temperature on their magnetic properties was investagation by using the Scanning Alternating Gradient Force Magnetometer (AGFM) and Spectroscopy of X-ray Diffraction (XRD). The results showed that with increasing pH of electrolyte solution, the coercivity field increases from 725Oe to 870Oe and deposit voltage variations influence on magnetic properties of the nanowires. So that increasing deposit voltage can improved the magnetic properties of the nanowire and increase the coercivity field from 670Oe to 880Oe. Also the annealed samples in the different pH and voltages cause increase crystallinity and resulting in improved magnetic properties. Eventually pH=3.5, V=30v and annealing temperature 600°C as best obtained.

مقدمه

نانوسیم، نانوساختاری یک بعدی با قطری در محدوده نانو می‌باشد. نانوسیم‌ها به علت قطر کم و ناهمسانگردی مغناطیسی و خواص مغناطیسی ویژه امروزه مورد توجه خاصی قرار گرفته‌اند که کاربردهای فراوانی از جمله در حافظه‌های مغناطیسی دارند [۲-۱]. نانوسیم‌های مغناطیسی عموما ترکیبات آلیاژی از عناصر واسطه آهن، کبالت و نیکل به عنوان مواد فرومغناطیسی هستند که در

زمینه ساخت و بررسی آن‌ها کارهای بسیاری انجام شده است [۳]. مطالعه زیادی بر روی نانوسیم‌های آلیاژی آهن صورت گرفته از جمله ساخت نانوسیم‌های آهن-کبالت-نیکل و به دست آوردن یک ضخامت مناسب برای لایه سدی [۴]، اثر تابکاری حرارتی و ریخت شناسی روی نانوسیم‌های آهن-کبالت [۵]، بررسی اثر غلظت روی نانوسیم‌های آهن-پالادیوم [۶]. برای ساخت نانوسیم-ها روش‌های متفاوتی وجود دارد از جمله سل-ژل، نانولیتوگرافی [۷]، آندایز دو مرحله‌ای، که از این میان آندایز دومرحله‌ای به علت ارزان بودن وساده تر بودن بیشتر مورد توجه است [۸].

ساخت نانوسیم‌های آهن-قلع

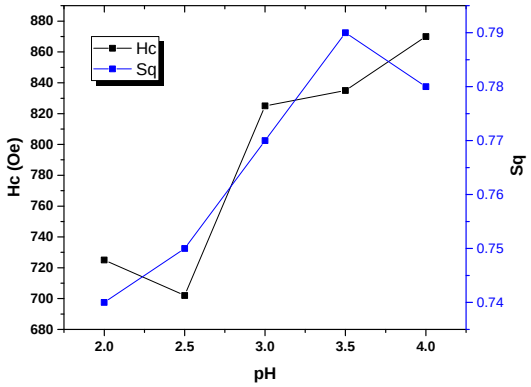
در این پژوهش نانوسیم‌های $Fe_{97.5}\ Sn_{2.5}$ با قالب آلومینیوم آندی ساخته شدند، قالب آلومینیوم آندی به روش آندایز دومرحله-ای آماده شد، آندایز دومرحله‌ای شامل مراحل پولیش الکتروشیمیایی، آندایز مرحله اول، سونش، آندایز مرحله دوم و در نهایت انباشت چهار دقیقه‌ای است. نمونه از ورقه آلومینیوم با درصد خلوص ۹۹/۹۹٪ به شکل دایره با قطر ۰/۸ میلیمتر بریده شد، برای از بین بردن تنش‌های مکانیکی نمونه‌ها به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد تحت تابکاری حرارتی در مجاورت گاز آرگون قرار گرفتند. مرحله پولیش برای هموار کردن پستی بلندی‌های سطح نمونه به مدت ۶دقیقه و با محلول ترکیبی اتانول و پرکلریک اسید انجام شد. سپس مرحله آندایز اول به مدت ۱۵ ساعت و در دمای ۱۵ درجه سانتیگراد و در ولتاژ ثابت ۴۰v با محلول الکترولیت اسید اکسالیک انجام شد، دراین مرحله حفره‌ها روی سطح آلومینیوم به صورت نامنظم تشکیل می‌شوند و یک لایه سدی در ته حفره‌ها شکل می‌گیرد. برای نظم دادن به حفره‌ها نمونه‌ها به مدت ۱۵ساعت در محلول سونش در دمای $70^{o}C$ گرفتند. بعد از آن در مرحله آندایز دوم حفره‌ها منظم شده و نازک سازی لایه سدی توسط کاهش پله‌ای ولتاژ انجام شد و در نهایت به مدت ۴ دقیقه انباشت الکتروشیمیایی متناوب با ولتاژ قله به قله ۳۰ ولت و فرکانس ۲۰۰ هرتز صورت گرفت و حفره‌های قالب آلومینا با محلول الکترولیت انباشت طی واکنش‌های اکسایش-کاهش پر شدند. محلول الکترولیت انباشت شامل سولفات آهن، سولفات قلع، اسید بوریک و اسید آسکوربیک است. جهت تنظیم pH محلول الکترولیت انباشت و بررسی اثر آن از سود ۳ مولار ($NaOH$) و HCl استفاده شد و pHهای ۴-۳/۵-۳-۲/۵-۲ مورد مطالعه قرار گرفت. سپس اثر ولتاژ الکتروانباشت بر روی نانوسیم‌ها با محلول الکترولیت انباشت در pH ثابت بهینه انجام شد. برای این کار ولتاژهای متفاوت ۳۲/۵-۳۰-۲۷/۵-۲۵-۲۲/۵-۲۰-۱۷/۵ولت در زمان انباشت ۴ دقیقه بررسی شد. برای بررسی خواص مغناطیسی نانوسیم‌ها از دستگاه مغناطوسنج نیروی گرادیان متناوب استفاده شد. ساختار بلوری نانوسیم‌ها نیز با آنالیز طیف سنجی پراش اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

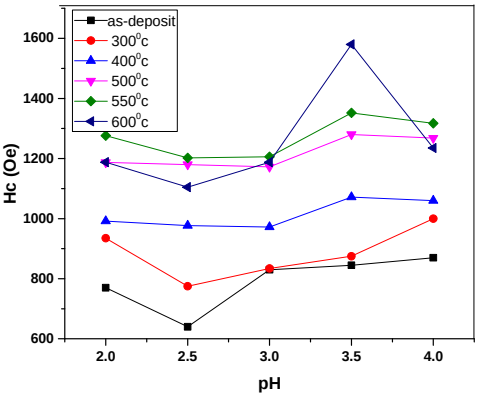
شکل۱ تغییرات میدان وادارندگی و نسبت مربعی نانوسیم‌ها بر حسب pH محلول الکترولیت را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که میدان وادارندگی نانوسیم‌ها تا pH=۲/۵ تقریبا ثابت است و از آن به بعد با افزایش pH محلول روند افزایشی دارد. این می‌تواند به علت افزودن سود به محلول الکترولیت برای افزایش و تنظیم pH باشد و اینکه با افزایش pH سایز صفحات کریستالی افزایش پیدا می‌کند و این منجر به افزایش ناهمسانگردی بلوری نانوسیم‌ها و در نتیجه افزایش میدان وادارندگی می‌شود [۹]. همانطور که در نمودار مشاهده می‌شود نانوسیم‌های تهیه شده در pH=۴ دارای بیشترین میدان وادارندگی می‌باشند (۸۷۰Oe). بررسی نسبت مربعی نانوسیم‌ها نیز نشان می‌دهد با افزایش pH محلول الکترولیت، این کمیت روند افزایشی دارد و نانوسیم‌های تهیه شده در pH=۳/۵ بیشترین نسبت مربعی (بیشترین نزدیک شدگی به یک) را داشتند.

به منظور بررسی اثر تابکاری حرارتی بر روی خواص مغناطیس نانوسیم‌ها، عملیات تابکاری حرارتی در دماهای ۶۰۰-۵۵۰-۵۰۰-۴۰۰-۳۰۰ درجه سانتیگراد انجام شد. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود میدان وادارندگی نمونه‌ها بعد از تابکاری با افزایش دمای تابکاری روند افزایشی دارد. بیشترین تغییرات میدان وادارندگی نمونه‌های تابکاری شده نسبت به نمونه انباشت شده در دمای اتاق مربوط به نانوسیم‌های تابکاری شده در دما ۶۰۰ °C می‌باشد. افزایش چشم‌گیر میدان وادارندگی نانوسیم‌ها بعد از

تابکاری می‌تواند به علت از بین رفتن نواقص و دررفتگی‌های شبکه که به علت انباشت سریع اتفاق افتاده باشد و هم‌چنین آن را می‌توان به رشد صفحات کریستالی بعد از تابکاری و افزایش ناهمسانگردی بلوری در نانوسیم‌ها نسبت داد. در نهایت با توجه به میدان وادارندگی(۱۴۱۴ Oe) و نسبت مربعی(۰/۸۷)، pH=۳/۵ برای تهیه نانوسیم‌ها به عنوان بهینه مشخص گردید.



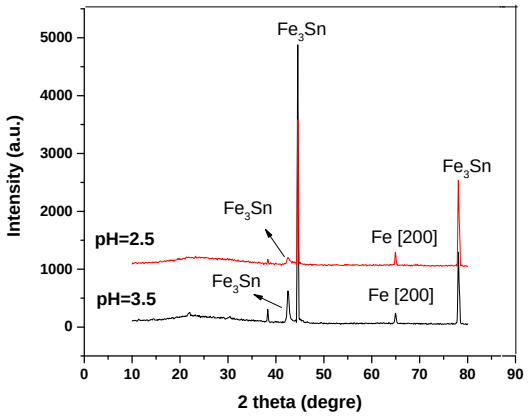
شکل۱. تغییرات میدان وادارندگی و نسبت مربعی نانوسیم‌ها برحسب pH محلول الکترولیت.



شکل۲. تغییرات میدان وادارندگی نانوسیم‌ها در دماهای متفاوت تابکاری بر حسب pH محلول الکترولیت.

برای بررسی اثر pH بر ساختار بلوری نانوسیم‌ها نمونه‌های تهیه شده در pH های ۲/۵ و۳/۵ توسط آنالیز طیف سنجی پراش اشعه ایکس مورد مطالعه قرار گرفت و با هم مقایسه شد (شکل۳).

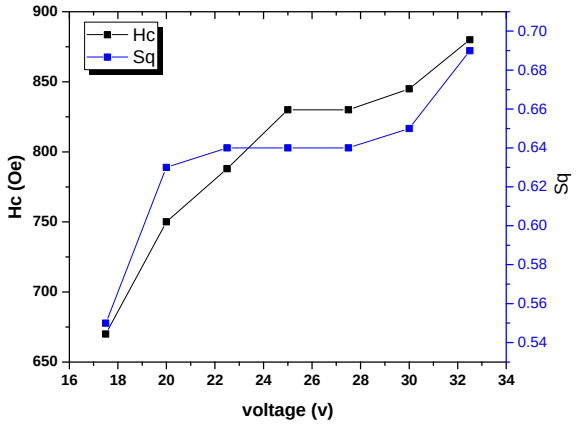
در هر دو مورد قله‌های مربوط به آهن آلفا و آلیاژ آهن-قلع مشاهده می‌شود و هردو ساختار bcc (آهن آلفا) وhcp (آهن-قلع) در نانوسیم شکل گرفته است.



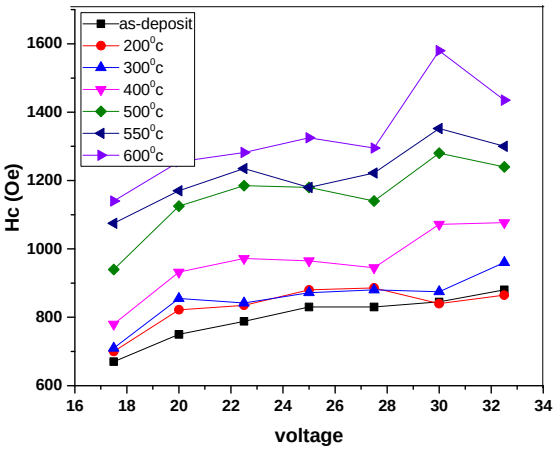
شکل۳. مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس نانوسیم‌ها با دو pH متفاوت محلول الکترولیت.

همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش pH شدت قله‌های مربوط به آلیاژ افزایش پیدا می‌کند و این باعث افزایش ناهمسانگردی بلوری و در نتیجه افزایش میدان وادارندگی نمونه‌ها می‌شود.

در مرحله بعد اثر ولتاژ روی نانوسیم‌های $Fe_{97.5}\ Sn_{2.5}$ ساخته شده در pH ثابت ۳/۵ بررسی شد. برای این کار ولتاژهای متفاوت ۳۲/۵–۳۰–۲۷/۵–۲۵–۲۲/۵–۲۰–۱۷/۵ ولت را در مرحله انباشت اعمال کردیم. نتایج نشان داد که با افزایش ولتاژ انباشت میدان وادارندگی و نسبت مربعی نانوسیم‌ها افزایش یافت و نانوسیم انباشت شده در ولتاژ ۳۲/۵ دارای بیشترین میدان وادارندگی (۸۸۰Oe) و نسبت مربعی می باشد(شکل ۴).



شکل ۴. تغییرات میدان وادارندگی و نسبت مربعی نانوسیم‌ها بر حسب ولتاژ انباشت.

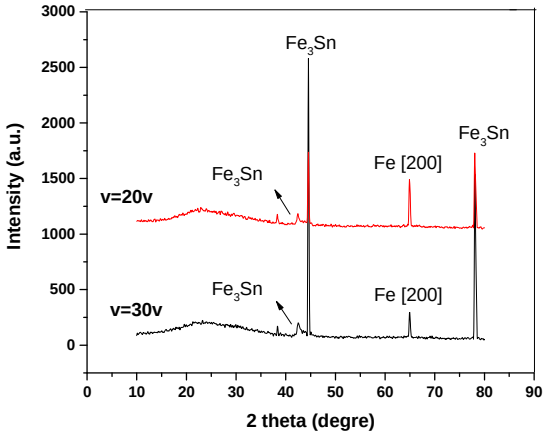


شکل۵. تغییرات میدان وادارندگی در دماهای مختلف بر حسب ولتاژ الکتروانباشت.

نانوسیم های تهیه شده در ولتاژهای مختلف تحت تابکاری در دماهای ۶۰۰-۵۵۰-۵۰۰-۴۰۰-۳۰۰-۲۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفتند(شکل ۵). بعد از مشخص شدن میدان وادارندگی و نسبت مربعی نمونه‌ها از طریق حلقه پسماند مشخص شد که در اینجا نیز میدان وادارندگی و نسبت مربعی نمونه‌ها بعد از تابکاری حرارتی به شدت افزایش یافته است. مقایسه نتایج بدست آمده نشان داد که نمونه انباشت شده با ولتاژ ۳۰ ولت بیشترین میدان وادارندگی و نسبت مربعی را دارد(۱۵۸۰Oe و ۰/۸۵). بنابراین ولتاژ ۳۰v به عنوان ولتاژ بهینه مشخص گردید. برای بررسی تاثیر ولتاژ انباشت بر ساختار بلوری نانوسیم‌ها الگوی پراش پرتو ایکس دو نانوسیم تهیه شده در ولتاژ ۲۰ و ۳۰ ولت مورد مطالعه قرار گرفت(شکل۶). نتایج نشان داد با افزایش ولتاژ اندازه صفحات بلوری افزایش یافته درنتیجه باعث افزایش ناهمسانگردی بلوری و میدان وادارندگی شده است (جدول۱).

جدول ۱. اندازه صفحات کریستالی نانوسیم‌ها برحسب زاویه پراکندگی.

$2\theta^{\circ}$	V=۲۰	V=۳۰
۴۲/۴۵	D=۱۵/۶۷۷۷۷nm	D=۱۷/۷۴۰۸۷nm
۴۴/۱	D=۲۶/۳۴۱۱۸nm	D=۲۸/۶۶۰۵۰۰۴nm
۶۴/۹۲	D=۴۰/۲۵۶۲۶nm	D=۶۹/۰۰۸۲۴۵nm
۷۸/۱۱	D=۸۴/۵۲۴۲۰۵nm	D=۹۰/۵۶۱۶۴nm



شکل۶. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با دو ولتاژ متفاوت در دمای اتاق.

نتیجه گیری

در این مقاله نانوسیم‌های $Fe_{97.5}\ Sn_{2.5}$ با روش الکتروانباشت متناوب ساخته شدند. سپس روی آن‌ها اثر pH و ولتاژ انباشت بررسی شد. نتایج نشان داد که افزایش pH و ولتاژ باعث رشد صفحات کریستالی و به وجودآمدن ناهمسانگردی بلوری می‌شود. پس از مقایسه نتایج، pH=۳/۵ و ولتاژ ۳۰ ولت به عنوان مقادیر بهینه در ساخت نانوسیم‌ها انتخاب شدند.

به وضوح مشاهده شد که تغییر pH و ولتاژ می‌تواند خواص مغناطیسی نانوسیم‌ها را تغیر دهد وحتی بهبود ببخشد و این امر می‌تواند در ساخت نانوسیم‌های مغناطیسی با کاربردهای خاص مورد استفاده قرار گیرد.

مرجع‌ها

[1] K. S. Adam Lapicki*; IEEE. Trans. mater, **26**, 985 (2001).*

[2] P. Charles. J. Poole, and J. Frank; *Intoduction to Nanotechnology, New York, Wiley-Interscience (2003).*

[3] Y. Liu, J. S. David, and D. Shindo, *Handbook of Advanced Magnetic Materials* (2006).

[4] A. Saedi and M. Ghorbani, *Materials Chemistry and Physics*, **91**, 417 (2005).

[5] Y. Guo, D. H. Qin, J. B. Ding, H. L. Li*, *Applied Surface Science* **218** (2003) 106–112.

[6] X. L. Fei, S. L. Tang, R. L. Wang, H. L. Su, and Y. W. Du, *Solid State communications*, **141**, 25 (2007).

[7] D Natelson, *Cond. Mat*. **1** (2003) 1.

[8] N J Gerein and J A Haber, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 17372.

[9] W. Lu1, C. Ou2, P. Huang1, P. Yan1, and B. Yan1, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **8** (2013) 8218 – 8226.