دانشگاه کردستان
دانشکده علوم پایه
گروه فیزیک

عنوان:

.. ساخت نانو سیم های کبالت ومطالعه اثر اضافه کردن منگنز بر خواص مغناطیسی این نانو سیم ها

پژوهشگر:

محسن حسام

استاد راهنما:

دکتر سعید سلطانیان

استاد مشاور:

دکتر زهرا عالمی پور

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته فیزیک گرایش حالت جامد

تیر ماه ۱۳۸۹

کلیه حقوق مادی و معنوی مترتب بر نتایـج مطالعات،

ابتکارات و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع

این پایان‌نامه (رسـاله) متعلق به دانشـگاه کردستان است.

فرمت ۳: تعهد نامه

تعهد نامه

اینجانب محسن حسام دانشجوی کارشناسی ارشد رشته فیزیک گرایش حالت جامد دانشگاه کردستان، دانشکده علوم پایه گروه فیزیک تعهد می نماییم که محتوای این پایان نامه نتیجه تلاش و تحقیقات خود بوده و از جایی کپی برداری نشده و به پایان رسانیدن آن نتیجه تلاش و مطالعات مستمر اینجانب و راهنمایی و مشاوره اساتید بوده است.

با تقدیم احترام

محسن حسام

۱۳۸۹ / ۴ /۲

چکیده

نانوسیم‌های Co_xMn_{1-x} به روش الکترواناباشت متناوب در قالب اکسید آلومینیوم آندی ساخته و تاثیر غلظت منگنزدر الکترولیت بر خواص مغناطیسی آن‌ها بررسی شد. نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ نیروی اتمی، پراش پرتو x و مغناطومتر AGFM مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج مربوط به اندازه‌گیری حلقه‌ی پسماند نشان می‌دهد که افزایش مقدار منگنز در ابتدا باعث کم شدن مقدار وادارندگی می‌شود به طوری که در نانوسیم‌های ساخته شده با الکترولیت شامل ۹۰ درصد مولی کبالت و ۱۰ درصد مولی منگنز، کمترین مقدار وادارندگی، یعنی ۱۵۰۰ ارستد، بدست می‌آید. با افزایش بیشتر مقدار منگنز در الکترولیت، وادارندگی نیز در این نانوسیم‌ها افزایش می‌یابد ولی مقدار آن همواره از مقدار وادارندگی کبالت خالص کمتر است. نسبت مربعی بودن نیز روندی مشابه با وادارندگی دارد به طوریکه ابتدا با افزایش میزان منگنز موجود در محلول، نسبت مربعی بودن نیز کاهش می‌یابد ومقدار آن برای نانوسیم‌های ساخته شده با الکترولیت شامل ۹۰ درصد مولی کبالت و ۱۰ درصد مولی منگنز از ۸۵٪ (برای نانوسیم‌های کبالت) به مقدار کمینه‌ی ۰/۸۳ می‌رسد. سپس با افزایش بیشتر میزان منگنز نسبت مربعی بودن نیز افزایش می‌یابد و برای نانوسیم‌هایی که با الکترولیت شامل ۱۰ درصد مولی کبالت و ۹۰ درصد مولی منگنز ساخته شده اند، به حدود ۰/۹۹ می‌رسد. در مطالعه‌ی الگوهای پراش پرتوی x مشخص شد که نانوسیم‌های کبالت دارای ساختار hcp است. این نانوسیمها تک بلور نیستند و محور c بلوری در هر دوراستای موازی با محور نانوسیم و عمود بر محور نانوسیم مشاهده شد. با افزایش مقدار منگنز در محلول، ابتدا پیک (۰۰۲) حذف و با افزایش بیشتر منگنز سایر پیک‌های کبالت نیز حذف و ساختار نمونه‌ها کاملا" به آمورف تبدیل می‌شود. نتایج مربوط به آزمایش‌ها نشان می دهد که عملیات حرارتی اثر قابل توجه‌ی بر خواص نانوسیم‌ها دارد. مشاهده شد که با انجام عملیات حرارتی مناسب وادارندگی در نانوسیم‌های ساخته شده با محلول‌هایی با غلظت بالای منگنز به طور محسوسی افزایش می یابد، به طوریکه وادارندگی برای نانوسیم‌هایی که با الکترولیت شامل ۱۰ درصد مولی کبالت و ۹۰ درصد مولی منگنز ساخته شده اند از ۱۵۰۰ ارستد به حدود ۱۹۷۰ ارستد افزایش می یابد. از طرف دیگر نتایج آزمایش‌ها نشان داد که عملیات حرارتی تاثیر چندانی بر نسبت مربعی بودن ندارد. بعلاوه بررسی الگوی پراش پرتوی x نیز نشان داد که عملیات حرارتی تغییری در ساختار بلوری نانوسیم‌ها نیز ایجاد نمی‌کند و بهبود خواص مغناطیسی احتمالاً فقط به دلیل از بین رفتن تنش‌هایی که هنگام الکترواناباشت در ساختار بلوری نانوسیم‌ها وارد می‌شود، رخ داده است.

در یک نتیجه‌گیری کلی می‌توان گفت که حضور یون‌های منگنز با غلظت زیاد باعث می‌شود تا ساختار نانوسیم‌ها از فاز بلوری با ساختار hcp به آمورف تبدیل شود. هچنین عملیات حرارتی در این نانوسیم‌ها با ازبین بردن نقایص و تنش‌های داخلی سبب بهبود خواص مغناطیسی می‌شود.

کلمات کلیدی: نانوسیم‌های کبالت منگنز، الکترواناباشت متناوب، وادارندگی ، نسبت مربعی بودن

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: مقدمه ۱

۱-۱- مقدمه ۱

فصل دوم: نانوساختارها و مفاهیم مغناطیسی ۳

۲-۱- مقدمه ۳

۲-۲- تاریخچه ۴

۲-۳- خواص متفاوت نانوساختارها ۵

۲-۴- انواع نانوساختارها ۶

۲-۵- رفتار مغناطیسی مواد ۸

۲-۵-۱- دیا مغناطیس ۹

۲-۵-۲- پارامغناطیس ۱۰

۲-۵-۳- فرومغناطیس ۱۱

۲-۵-۴- پاد فرومغناطیس ۱۳

۲-۵-۵- فری مغناطیس ۱۴

۲-۶- حلقه‌ی پسماند ۱۴

۲-۷- ناهمسانگردی مغناطیسی ۱۷

۲-۷-۱- ناهمسانگردی مغناطوبلوری ۱۷

۲-۷-۲- ناهمسانگردی شکلی ۱۹

۲-۷-۳- ناهمسانگردی تنشی ۲۳

۲-۸- مغناطش ذرات ریز ۲۴

۲-۹- وادارندگی ذرات ریز ۲۴
فصل سوم: خواص مختلف نانوسیم‌ها و روشهای ساخت آن‌ها..... ۲۶
۳-۱- مقدمه ۲۶
۳-۲- انواع نانوسیم‌ها ۲۷
۳-۲-۱- نانوسیم‌های فلزی ۲۷
۳-۲-۲- نانوسیم‌های آلی ۲۷
۳-۲-۳- نانوسیم‌های سیلیکونی ۲۷
۳-۳- خواص ترموالکتریکی نانوسیم‌ها ۲۸
۳-۴- خواص گرمایی نانوسیم‌ها ۲۸
۳-۵- خواص مکانیکی ۳۰
۳-۶- خواص ترابری الکترون ۳۱
۳-۷- خواص اپتیکی ۳۳
۳-۸- خواص مغناطیسی ۳۵
۳-۸-۱- عوامل موثر بر خواص مغناطیسی و شکل حلقه‌ی پسماند ۳۷
۳-۹- روش‌های ساخت نانوسیم‌ها ۵۹
۳-۹-۱- مقدمه ۵۹
۳-۹-۲- نانو لیتوگرافی ۶۰
۳-۹-۳- ساخت نانوسیم‌ها به روش فاز بخار مایع گاز (VLS) ۶۳
۳-۹-۴- ساخت نانوسیم‌ها با استفاده از قالب ۶۴
۳-۹-۵- روش‌های پرکردن حفره‌ها ۶۸
۳-۱۰- آندایز آلومنیوم ۷۴
۳-۱۰-۱- تاریخچه ۷۴
۳-۱۰-۲- الکتروشیمی اکسیدآلومنیوم آندی ۷۴
۳-۱۰-۳- سنتیک ۷۵
۳-۱۰-۴- اکسید آلومنیوم سدی و اکسید آلومینیوم حفره‌دار ۷۵
۳-۱۰-۵- لایه اکسید درونی ولایه اکسید بیرونی ۷۶
۳-۱۰-۶- ضخامت لایه اکسید بر حسب اختلاف پتانسیل اعمالی ۷۶

۳-۱۰-۷- مکانیزم تشکیل حفره ۷۸
۳-۱۰-۸- خودآرایی اکسید آلومنیوم آندی ۸۰
۳-۱۰-۹- جزئیات آزمایش ساخت قالب اکسید آلومینیوم آندی ۸۱
۳-۱۰-۱۰- تهیه‌ی قالب به وسیله آنداید دو مرحله‌ای ۸۲
۳-۱۰-۱۱- مدل استرس مکانیکی ۸۴
۳-۱۰-۱۲- عوامل موثر بر خودآرایی اکسید آلومنیوم آنداید شده ۸۵
فصل چهارم: ساخت نانوسیم‌های کبالت و بررسی تاثیر ناخالصی منگنز در خواص مغناطیسی آن‌ها ۸۹
۴-۱- مقدمه ۸۹
۴-۲- معرفی دستگاه‌ها ۸۹
۴-۲-۱- میکروسکوپ نیروی اتمی ۸۹
۴-۲-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی ۹۲
۴-۲-۳- طیف سنج پراش اشعه ایکس ۹۳
۴-۲-۴- مغناطومتر نیروی گرادیان متناوب ۹۶
۴-۲-۵- طیف سنج پراکندگی انرژی پرتو x ۹۷
۴-۳- ساخت نانوسیم‌های کبالت- منگنز ۹۸
۴-۳-۱- ساخت قالب اکسید آلومینیوم آندی ۹۸
۴-۳-۲- الکتروانباشت یون‌های فلزی کبالت- منگنز درون حفره‌های قالب اکسید آلومینیوم آندی ۱۰۸
۴-۴- تاثیر میزان منگنز موجود در محلول بر خواص مغناطیسی نانوسیم‌ها ۱۱۰
۴-۵- بررسی اثر میزان منگنز در محلول بر ساختار بلوری نانوسیم‌ها ۱۱۳
۴-۶- بررسی میزان منگنز محلول بر ترکیب نانوسیم‌ها ۱۱۶
۴-۷- بررسی اثر عملیات حرارتی بر خواص مغناطیسی و ساختار بلوری نانوسیم‌ها ۱۱۹
۴-۸- تاثیر فرکانس الکتروانباشت بر خواص مغناطیسی نانوسیمهای $Co_{10}Mn_{90}$ ۱۲۴
۴-۹- بحث و نتیجه‌گیری ۱۲۶
منابع: ۱۲۸

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

فصل دوم

شکل ۲-۱: *a*)تغییرات مغناطش با میدان مغناطیسی و *b*) تغییرات پذیرفتاری با دما برای مواد دیامغناطیس..... ۱۰

شکل ۲-۲: a)تغییرات مغناطش با میدان مغناطیسی و *b*) تغییرات پذیرفتاری با دما برای یک ماده پارامغناطیس ۱۱

شکل ۲-۳: حلقه‌ی پسماند یک ماده‌ی فرومغناطیس [۴۰] ۱۵

شکل ۲-۴: نمودار حلقه‌ی پسماند برای مواد مختلف. *a*) دیا مغناطیس *b*) پارامغناطیس *c*) فرومغناطیس و *d*) سوپر پارمغناطیس [۵۷]..... ۱۶

شکل ۲-۵: سه نوع بیضی a) کره‌وار کشیده b) بیضی‌وار باریک c) کره‌وار جمع شده [۴۲] ۲۱

شکل ۲-۶: ارتباط بین عامل مغناطش‌زدا و نسبت طول به قطر نانوسیم‌ها[۴۲] ۲۲

فصل سوم

شکل ۳-۱: نانوسیم نقره که دو قطعه ابررسانای آلومینیومی را به یکدیگر اتصال داده است [۴۵]..... ۲۷

شکل ۳-۲: نمونه‌ای از نانوسیم‌های سیلیکونی..... ۲۸

شکل ۳-۳: رسانندگی گرمایی نانوسیم‌های سیلیکونی با قطرهای مختلف بر حسب تابعی از دما [۶۸] ۲۹

شکل ۳-۴: تصویر TEM ذوب شدن و جوش دادن نانوسیم‌های ژرمانیوم [۸۱]..... ۳۰

شکل ۳-۵: a) رفتار I-V نانوسیم‌های مس در دمای ۴/۲ کلوین و دمای اتاق b) رفتار I-V نانوسیم‌های اکسید شده‌ی مس..... ۳۱

شکل ۳-۶: نمودار رسانش بر حسب انرژی نانوسیم‌های Si بدون نقص و با نقص [۶۸] ۳۳

شکل ۳-۷: دو پیک جذب پلاسمون برای نانوسیم‌های نقره [۶۸]..... ۳۴

شکل ۳-۸: تغیرات نسبت مربعی بودن حلقه‌ی پسماند برای میدان مغناطیسی موازی و عمود بر محور نانوسیم‌ها برای قطرهای a) ۳۴۰ نانومتر و b) ۳۰۰ نانومتر[۱۸]..... ۳۶

شکل ۳-۹ : تغیرات وادارنگی نانوسیم‌های مغناطیسی آهن، کبالت و نیکل با قطر آنها a) در دمای اتاق و b) در دمای صفر کلوین[۹۰] ۳۷

شکل ۳-۱۰: a) وابستگی وادارندگی به دما برای نانوسیم‌های آهن با قطرهای متفاوت b) تغییرات مغناطش بر حسب دما برای قطرهای متفاوت نانوسیم‌های آهن، کبالت و نیکل[۹۰] ۳۷

شکل ۳-۱۱: حلقه‌ی پسماند برای نانوسیم‌ها کبالت با قطرهای متفاوت و طول برابر [۱۸] ۳۹

شکل ۳-۱۲: اثر قطر نانوسیم‌ها بر روی رشد ترجیحی بلور[۱۱]..... ۴۰

شکل ۳-۱۳: حلقه‌ی پسماند نانوسیم‌های کبالت با قطر ۲۵ نانومتر در دمای ۳۱۴ درجه‌ی کلوین و دمای ۵ درجه‌ی کلوین [۳۹] ۴۱

شکل ۳-۱۴: تغییرات a) وادارندگی و b) نسبت مربعی بودن نانوسیم‌های آهن کبالت با نسبت‌های مختلف [۷] ۴۳
شکل ۳-۱۵: تغییرات وادارندگی و نسبت مربعی بودن بر حسب دما عملیات حرارتی برای نانوسیم‌های آلیاژی آهن کبالت [۲۱] ۴۴
شکل ۳-۱۶: تاثیر عملیات حرارتی در دماهای مختلف بر خواص مغناطیسی نانوسیم‌های کبالت- نیکل [۸۳] ۴۵
شکل ۳-۱۷: تغییر اندازه‌ی بلور برحسب دمای عملیات حرارتی برای نانوسیم‌های آلیاژی آهن سرب[۶۱] ۴۶
شکل ۳-۱۸: الگو پراش نانوسیم‌های $Fe_{60}Pb_{40}$ a) دردمای اتاق و بعد از عملیات حرارتی در b) ۲۰۰ c) ۳۰۰ d) ۴۰۰ e) ۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد[۶۱] ۴۷
شکل ۳-۱۹: تغییرات وادارندگی و نسبت مربعی بودن بر حسب دمای عملیات حرارتی برای نانوسیم‌های آهن سرب [۶۱] ۴۸
شکل ۳-۲۰: حلقه‌ی پسماند نانوسیم‌های کبالت قبل و بعد از عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد[۳۳] ۴۹
شکل ۳-۲۱: مقایسه حلقه‌ی پسماند نانوسیم‌های کبالت برای میدان‌های موازی و عمود بر محور نانوسیم‌ها در دماهای ۳۰۰ و ۴ درجه‌ی کلوین [۷۱] ۵۰
شکل ۳-۲۲: حلقه‌ی پسماند نانوسیم‌ها نیکل ساخته شده در قالب اکسید آلومینیوم با زمان آندایز ۳ ساعت (○) و ساعت۷۲(●) ۵۱
شکل ۳-۲۳: الگوی پراش نانوسیم‌های کبالت با قطر ۵۰ نانومتر a) pH=۴/۶ b) pH=۴/۵ [۸۸] ۵۲
شکل ۳-۲۴: حلقه‌ی پسماند نانوسیم‌های کبالت پلاتین در a) pH=۶/۴ b) pH=۴/۵ [۶۳] ۵۳
شکل ۳-۲۵: حلقه‌ی پسماند نانوسیم‌های کبالت با قطر ۵۰ نانومتر برای a) pH=۶/۵ و b) pH= ۳ [۳۳] ۵۴
شکل ۳-۲۶: وابستگی وادارندگی به مقدار کبالت موجود در الکترولیت کبالت آهن برای هنگامی که میدان مغناطیسی موازی با محور نانوسیم‌ها (■) و عمود بر محور نانوسیم‌ها (●) اعمال شود [۷] ۵۵
شکل ۳-۲۷: وابستگی نسبت مربعی بودن به مقدار کبالت موجود در الکترولیت کبالت آهن برای هنگامی که میدان مغناطیسی موازی با محور نانوسیم‌ها (■) و عمود بر محور نانوسیم‌ها (●) اعمال شود [۷] ۵۶
شکل ۳-۲۸: الگوی پراش نانوسیم‌های آلیاژی با غلظت $Co_{59}Ni_{41}$ [۸۳] ۵۷
شکل ۳-۲۹: نمودار وادارندگی و نسبت مربعی بودن نانوسیم‌های کبالت نیکل برحسب از درصد اتمی نیکل [۸۶] ۵۸
شکل ۳-۳۰: نمودار وادرندگی و نسبت مربعی بودن نانوسیم‌های کبالت- پالادیوم برحسب مقدار کبالت [۲۶] ۵۹
شکل ۳-۳۱: مراحل ساخت سیم‌های کوانتومی و نقاط کوانتمی به وسیله‌ی لیتوگرافی پرتوی الکترونی[۸] ۶۱
شکل ۳-۳۲: شماتیکی از مراحل ساخت نانوسیم به روش لیتوگرافی چاپ نانویی a) فشار دادن قالب سخت بر روی سطح ماده-ی مورد نظر b) برداشتن قالب c) برداشتن قسمت‌های اضافی باقی مانده[۸] ۶۳
شکل ۳-۳۳: تصویر شماتیک ار ساخت نانوسیم‌های ژرمانیوم به روش VLS [۸۲] ۶۴
شکل ۳-۳۴: نحوه ساخت نانوسیم به روش قالب پله‌ای ۶۶
شکل ۳-۳۵: تصویر SEM از قالب‌های پلی‌کربنات با قطر حفره a) یک میکرومتر b) ۳۵ نانومتر[۵۹] ۶۷
شکل ۳-۳۶: تصویر SEM از قالب اکسید آلومینیوم آندی با چگالی حفره‌های متفاوت a) چگالی حفره‌ی زیاد b) چگالی حفره‌ی کم [۵۹] ۶۸
شکل ۳-۳۷: تصویر شماتیکی از سلول الکتروانباشت[۴] ۷۰
شکل ۳-۳۸ نمودار جریان الکتروانباشت بر حسب زمان برای نانوسیم‌های نیکل[۳] ۷۲

شکل ۳-۳۹: چگونگی انتقال یون‌ها درحدفاصل الکترولیت- اکسید و حدفاصل اکسید- فلز ۷۲
شکل ۳-۴۰ مدار معادل قالب اکسید آلومینیوم آندی ۷۳
شکل ۳-۴۱: تصویر شماتیک از اکسید آلومینیوم نوع سدی و نوع حفره‌دار ۷۶
شکل ۳-۴۲: تصویر شماتیک از منحنی چگالی جریان در هنگام رشد اولیه لایه‌ی اکسید ۷۹
شکل ۳-۴۳: تصویر شماتیک از مراحل تشکیل حفره در اکسید آلومینیوم ۸۰
شکل ۳-۴۴: تغییرات فاصله‌ی بین حفره‌ای بر حسب پتانسیل آندایز برای الکترولیت‌های مختلف ۸۱
شکل ۳-۴۵: شماتیکی از سلول آندایز ۸۲
شکل ۳-۴۶: مراحل تهیه‌ی قالب اکسید آلومینیوم آندی توسط آندایز ۸۳
شکل ۳-۴۷: تصویر SEM از اکسید آلومینیوم حفره‌دار بعد از آندایز مرحله‌ی اول a) از سطح حفره‌ها b) از ته حفره‌ها ۸۴
شکل ۳-۴۸ تصویر SEM از اکسید آلومینیوم حفره‌دار بعد از شکست الکتریکی به وسیله‌ی گرم شدن موضعی ۸۷
فصل چهارم
شکل ۴-۱: تصویر شماتیک از عملکرد AFM ۹۱
شکل ۴-۲: تصویر توپوگرافی از سطح اکسید آلومینیوم بعد از آندایز مرحله‌ی دوم ۹۱
شکل ۴-۳: تصویر شماتیک از نحوه‌ی کار SEM ۹۳
شکل ۴-۴: پراش پرتوی x از یک بلور ۹۴
شکل ۴-۵: پهنای پیک در نصف ارتفاع ۹۵
شکل ۴-۶: تصویر شماتیک از مغناطومتر نیروی گرادیان متناوب اصلاح شده توسط روس ۹۷
شکل ۴-۷: تصویر AFM از سطح آلوینیوم قبل از الکتروپولیش و معادل سه بعدی آن ۹۸
شکل ۴-۸: تصویری از دستگاه تمیزکننده‌ی فراصوت ۹۹
شکل ۴-۹: سلول الکتروپولیش و همزن مغناطیسی ۱۰۰
شکل ۴-۱۰: تصویر AFM از سطح آلومینیوم بعد از الکتروپولیش ۱۰۰
شکل ۴-۱۱: تصویر سه بعدی معادل شکل ۴-۱۱ از سطح الکتروپولیش شده آلومینیوم ۱۰۱
شکل ۴-۱۲: سلول آندایز مرحله‌ی اول و موتور الکتریکی هم زننده‌ی الکترولیت ۱۰۲
شکل ۴-۱۳: a) تصویری از سیستم آندایز مرحله‌ی اول شامل حمام کنترل کنندهی دما و ظرف محتوی سلول آندایز وb) نمای درونی ظرف ۱۰۲
شکل ۴-۱۴: نمودار جریان- زمان در هنگام آندایز ۱۰۳
شکل ۴-۱۵: تصویر AFM از سطح اکسید آلومینیوم بعد از آندایز مرحله‌ی اول در اسید اکسالیک ۰/۳ مولار در ۴۰ ولت و دمای ۱۷ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۵ ساعت ۱۰۳
شکل ۴-۱۶: تصاویر AFM از طرح‌های بجای مانده بر روی آلومینیوم بعد از مرحله‌ی سونش در محلول اسید کرمیک ۰/۲ مولار و اسید فسفریک ۰/۵ مولار در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد ۱۰۵
شکل ۴-۱۷: تصویر AFM از سطح اکسید آلومینیوم آندی بعد آندایز در اسید اکسالیک ۰/۳ مولار در ۴۰ ولت در دمای ۱۷ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۱ ساعت ۱۰۶
شکل ۴-۱۸: نمودار کاهش پلکانی ولتاژ در مرحله‌ی فرآیند نازک سازی لایه سدی بر حسب زمان ۱۰۷

شکل ۴-۱۹: نمودار تغییرات جریان در فرآیند نازک‌سازی لایه سدی بر حسب زمان ۱۰۷
شکل ۴-۲۰: تصاویر SEM از سطح اکسید آلومینیوم آندی حفره‌دار ۱۰۸
شکل ۴-۲۱: تغییرات جریان الکتروانباشت بر حسب زمان برای نانوسیم‌های $Co_{99}Mn_1$ ۱۰۹
شکل ۴-۲۲: تصویر FE-SEM از نانوسیم‌های کبالت ۱۰۹
شکل ۴-۲۳: حلقه‌ی پسماند نانوسیم‌های $Co_{90}Mn_{10}$ در مقایسه با نانوسیم‌های $Co_{10}Mn_{90}$ ۱۱۰
شکل ۴-۲۴: حلقه‌ی پسماند نانوسیم‌های ساخته شده با محلول شماره ۵ ..... ۱۱۲
شکل ۴-۲۵: نمودار وادارندگی و نسبت مربعی بودن نانوسیم‌ها برای محلول‌های مختلف ۱۱۲
شکل ۴-۲۶: الگوی پراش پرتوی x نانوسیم‌های کبالت ۱۱۴
شکل ۴-۲۷: تصویر شماتیک از جهت گیری بلوری پیک‌های (۰۰۲) ، (۱۰۰) و (۱۱۰) a) جهتگیری صفحات بلوری (۰۰۲) در امتداد نانوسیم‌ها b) جهت‌گیری صفحات بلوری (۰۰۲) در جهت‌گیری عمود بر نانوسیم‌ها ۱۱۴
شکل ۴-۲۸: الگوی پراش پرتوی x نانوسیم‌های $Co_{90}Mn_{10}$ ۱۱۵
شکل ۴-۲۹: الگوی پراش نانوسیم‌های $Co_{50}Mn_{50}$ ۱۱۶
شکل ۴-۳۰: الگوی پراش نانوسیم‌های $Co_{10}Mn_{90}$ ۱۱۶
شکل ۴-۳۱: نمودار EDX مربوط به نانوسیم‌های $Co_{10}Mn_{90}$ ۱۱۷
شکل ۴-۳۲: نمودار EDX مربوط به نانوسیم‌های $Co_{90}Mn_{10}$ ۱۱۸
شکل ۴-۳۳: نمودار EDX مربوط به نانوسیم‌های $Co_{50}Mn_{50}$ ۱۱۸
شکل ۴-۳۴: نمودار وادارندگی و نسبت مربعی بودن نانوسیم‌ها ساخته شده با محلول‌های مختلف قبل و بعد از عمیات حرارتی در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد ۱۱۹
شکل ۴-۳۵: نمودار وادارندگی و نسبت مربعی بودن نانوسیم‌ها ساخته شده با محلول‌های مختلف قبل و بعد از عمیات حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد ۱۲۰
شکل ۴-۳۶: نمودار وادارندگی و نسبت مربعی بودن نانوسیم‌ها ساخته شده با محلول‌های مختلف قبل و بعد از عمیات حرارتی در دمای ۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد ۱۲۱
شکل ۴-۳۷: نمودار وادارندگی و نسبت مربعی بودن نانوسیم‌ها ساخته شده با محلول‌های مختلف قبل و بعد از عمیات حرارتی در دمای ۵۷۵ درجه‌ی سانتی‌گراد ۱۲۱
شکل ۴-۳۸: نمودار وادارندگی برای نانوسیم‌های ساخته شده با محلول‌های مختلف قبل و بعد از عملیات حرارتی در دماهای ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۵۷۵ درجه‌ی سانتی‌گراد ۱۲۲
شکل ۴-۳۹: نمودار وادارنگی برحسب دمای عملیات حرارتی در دماهای ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۵۷۵ درجه‌ی سانتی‌گراد برای نانوسیم‌های ساخته شده با محلول ۱۲ ..... ۱۲۳
شکل ۴-۴۰: الگوی پراش نانوسیم‌های $Co_{10}Mn_{90}$ بعد از عملیات حرارتی ۱۲۳
شکل ۴-۴۱: الگوی پراش نانوسیم‌های $Co_{90}Mn_{10}$ بعد از عملیات حرارتی ۱۲۴
شکل ۴-۴۲: تغییرات وادارندگی نانوسیم‌های $Co_{10}Mn_{90}$ در فرکانس‌های مختلف ۱۲۵
شکل ۴-۴۳: تغییرات نسبت مربعی بودن نانوسیم‌های $Co_{10}Mn_{90}$ در فرکانس‌های مختلف ۱۲۶

شکل ۴-۴۴: نمودار تغییرات وادارندگی نانوسیم‌های $Co_{10}Mn_{90}$ بعد از عملیات حرارتی در دمای ۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در فرکانس‌های مختلف ۱۲۶

فصل اول

مقدمه

۱-۱- مقدمه

در واژه شناسی علوم و فناوری، پیشوند نانو به معنای یک میلیاردم واحد است و نانوتکنولوژی به اجسامی در مقیاس نانومتر مرتبط است. نانوساختارها به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و اثرات محدودیت‌های کوانتومی، خواص منحصر به فردی از خود نشان می‌دهند. در این میان نانوساختارهای تک بعدی مانند نانوسیم‌ها ونانولوله‌ها به دلیل داشتن خواص متنوع و جالب‌شان در زمینه‌های مختلف علوم از جمله مکانیک، ترموالکتریک، الکتریسیته، مغناطیس و ... بخش گسترده‌ای از تحقیقات و مطالعات علمی را به خود اختصاص داده‌اند.

در این زمینه مطالعات گسترده‌ای برای دستیابی به چگالی ذخیره‌ی بالا در محیط‌های مغناطیسی ثبت اطلاعات انجام گرفته است. برای دستیابی به این هدف، نانوسیم‌ها مغناطیسی گزینه بسیار مناسبی هستند. یکی از خواص مورد توجه‌ی نانوسیم‌های فرومغناطیسی، وادارندگی بالا و حلقه‌ی پسماند بسیار مربعی آنها است، که در حالت توده‌ای آن‌ها مشاهده نمی‌شود.

هدف از این پایان‌نامه ساخت نانوسیم‌های کبالت به روش الکتروانباشت درون قالب اکسید آلومینیوم آندی و همچنین بررسی اثر غلظت ناخالصی منگنز درون الکترولیت بر خواص مغناطیسی این نانوسیم‌ها است.

در فصل دوم این پایان‌نامه ابتدا مقدمه‌ای از فنانوری نانو و علوم مرتبط با نانو بیان می‌شود. سپس به معرفی نانوساختارها و بررسی بعضی از خواص آن‌ها پرداخته می‌شود. در نهایت مقدمه‌ای درباره‌ی مفاهیم مغناطیسی، مواد مغناطیسی و بررسی انواع ناهمسانگردی بیان می‌شود.

در فصل سوم به بررسی انواع نانوسیم‌ها و خواص مختلف نانوسیم‌ها از جمله خواص الکتریکی، اپتیکی، گرمایی و در نهایت خواص مغناطیسی نانوسیم‌های فرومغناطیسی و روش‌های مختلف ساخت آن‌ها پرداخته می‌شود.

در فصل آخر نیز ابتدا به معرفی دستگاه‌های اندازه‌گیری و سپس به شرح فعالیت‌های آزمایشگاهی در زمینه ساخت قالب، پرکردن حفره‌ها به روش الکتروانباشت و بررسی نتایج پرداخته می‌شود.

فصل دوم

نانوساختارها و مفاهیم مغناطیسی

۲-۱- مقدمه

نانو پیشوندی یونانی به معنای یک میلیاردم واحد است. نانوتکنولوژی به اجسامی در مقیاس نانومتر مرتبط است. خصوصیات و کارکرد اجسام در مقیاس نانومتر به طور قابل توجه با مقیاس عادیشان متفاوت است. به طور کلی علوم نانو خصوصیات مواد و قوانین حاکم بر آن‌ها را در مقیاس های اتمی، مولکولی و ماکرومولکولی مورد بررسی قرار می‌دهند و نانوتکنولوژی، طراحی، ساخت و کاربرد وسایل و سیستم‌ها به وسیله‌ی کنترل شکل و اندازه‌ی آن‌ها در مقیاس نانومتر را مورد بررسی قرار می‌دهد. منظور از مقیاس نانو ابعادی در حدود ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است.

در میان تعاریف متعدد برای نانوتکنولوژی، اکثر محققین تعاریف سه‌گانه‌ی انجمن ملی نانوتکنولوژی آمریکا را به کار می‌برند که بر این اساس نانوتکنولوژی شامل: ۱) تحقیقات و فناوری هایی که در ترازهای اتمی، مولکولی و ماکرومولکولی گسترش یابد. ۲) گسترش و کاربرد ساختار ها، سیستم ها و وسایل به وسیله ی خواص جدید و کارکرد هایی که به سبب اندازه‌ی کوچک و میانی آن‌ها به وجود می‌آید. ۳) کنترل و دست‌کاری در مقیاس اتمی، می‌باشد

۲-۲- تاریخچه

اگرچه واژه‌ی نانوتکنولوژی کلمه‌ای نسبتاً جدید به نظر می‌رسد ولی ساختارهایی با ابعاد نانومتری از دیرباز وجود داشته‌اند و قدمت آن‌ها در حدود قدمت حیات موجودات زنده در کره خاکی می‌باشد. جانوران نرم‌تن صدف‌دار، صدف‌های بسیار سختی می‌سازند که از آرایش دادن کربنات کلسیم در واحدهای نانوساختاری بسیار محکم و چسباندن این واحدها به وسیله چسبی از ترکیبات کربوهیدرات- پروتئین به وجود می‌آیند. به طور دقیق اطلاعی از زمان استفاده‌ی انسان از نانومواد در دسترس نیست ولی شواهدی موجود است که در قرن چهارم پس از میلاد شیشه گران رومی، شیشه های حاوی نانوذرات طلا می‌ساختند. نمونه‌ای از آثار آن دوره جام لیکورگوس[۱] است. این جام از شیشه‌ی آهکی کربنات سدیم حاوی نانوذرات طلا و نقره ساخته شده است. همچنین تنوع بسیار زیاد رنگ‌ها در پنجره ی کلیساهای قرون وسطی به دلیل وجود نانوذرات فلزی در این شیشه ها بوده است. در سال ۱۸۵۷ مایکل فارادی[۲] مقاله ای در باره‌ی چگونگی تاثیر ذرات فلزی بر رنگ شیشه‌ی کلیساها منتشر کرد. گوستاو می[۳] اولین کسی بود که در مورد وابستگی رنگ شیشه‌ها به اندازه و نوع فلزات توضیحی ارائه داد. در سال ۱۹۶۰ ریچارد فایمن[۴] در طی یک سخنرانی تحت عنوان« فضای زیادی در ابعاد پایین وجود دارد» ؛ در نشست انجمن فیزیک آمریکا، به بحث در مورد قابلیت‌ها و امکان تولید نانومواد پرداخت. با اینکه فایمن کنفرانس خود را درسال ۱۹۶۰ ارائه کرد، اما فعالیتهای تجربی دیگری در دهه‌های ۱۹۵۰ و ۱۹۶۰ بر روی ذرات فلزی ریز وجود داشت. در آن زمان این فعالیت‌ها نانوتکنولوژی نام نداشت و بسیار محدود بود. اولیر[۵] در سال ۱۹۵۶ مشاهده‌ی اولین سیلیکون متخلخل را گزارش داد. اتفاق مهم دیگری که در این سال‌ها به وقوع پیوست، ساخت نانوذرات فلزات قلیایی بود. این نانوذرات به وسیله‌ی تبخیر فلز سدیم یا پتاسیم و سپس متراکم کردن آن‌ها برروی ماده‌ی خنک کننده ساخته شدند. مطالعه بر روی سیالات مغناطیسی در سال ۱۹۶۰ گسترش پیدا کرد. سیالات مغناطیسی؛ که فروسیال نیز نامیده می‌شوند، حاوی نانوذرات مغناطیسی

---

[۱] Lycurgus Cup

[۲] Michael Faraday

[۳] Gustav Mie

[۴] Richard Feynman

[۵] Uhlir

هستند که درون مایع پراکنده شده‌اند. در سال ۱۹۷۰ خصوصیات ساختاری نانوذرات فلزی از جمله وجود اعداد جادویی با استفاده از مطالعات طیف نمایی جرمی پرتوهای فلز سدیم مشخص شد. در سال ۱۹۸۲ اکیموف[۱] و اوماشچنکو[۲] مشاهده‌ی محدودیت های کوانتومی را گزارش دادند. در همین دهه میکروسکوپ تونلی روبشی(STM) توسط بینینگ[۳] و روهر[۴] در آزمایشگاه تحقیقاتی آی بی ام (IBM) در زوریخ ساخته شد. در سال ۱۹۹۱ ایجیما[۵] نانو لوله‌های کربنی را ساخت و ابررسانایی و فرومغناطیسم در ساختار C_{60} مشاهده شد[۸].

۲-۳- خواص متفاوت نانوساختارها

بسیاری از خواص جامدات به اندازه‌ی آن‌ها بستگی دارد. وقتی که مواد به صورت توده‌ای بررسی می‌شوند بر روی جزئیات میکروسکوپی آن‌ها میانگین آماری گرفته می‌شود. رشته‌های سنتی علم فیزیک مانند مکانیک، الکتریسیته، مغناطیس و اپتیک در محدوده‌ی مقیاس ماکرو مورد بررسی قرار می‌گیرند؛ این محدوده از میلیمتر تا کیلومتر را شامل می‌شود و خواصی که ما با این مواد نسبت می‌دهیم خواص میانگین است. از جمله می‌توان چگالی و مدول الاستیک[۶] در مکانیک، مقاومت ویژه و مغناطیس‌پذیری در الکتریسیته و مغناطیس و ثابت دی‌الکتریک در اپتیک را اشاره کرد. هنگامی که اندازه‌ی یک ماده به در ابعاد نانو کاهش یابد، بسیاری از خواص مواد مانند خواص مکانیکی، فروالکتریکی و فرومغناطیسی تغییر می‌کنند. دو عامل اصلی باعث این تغییرات می‌شوند:

۱) مساحت سطح زیاد نانومواد که باعث می‌شود نسبت اتم‌هایی که در سطح یا مجاورسطح‌اند، افزایش یابد. به علت اینکه اکثر برهمکنش‌ها در سطح مواد اتفاق می‌افتد، این عامل بسیار مهم است. اتم‌های سطحی به دلیل اینکه در تمام جهات اتم همسایه ندارند رفتار متفاوتی نسبت به اتم‌های درون ماده دارند و چون این اتم‌ها در

---

[۱] Ekimov

[۲] Omushchenko

[۳] Binning

[۴] Roher

[۵] Iijima

[۶] Elastic moduli

نانوساختارها درصد قابل توجهی از کل اتم‌ها را تشکیل می‌دهند، بنابراین خواص کل ماده را به شدت تحت تاثیر قرار می‌دهند. در نتیجه واکنش‌پذیری شیمیایی افزایش می‌یابد و بر خواص مکانیکی، الکتریکی، مغناطیسی و .. ماده تاثیر می‌گذارد.

۲) محدودیت ابعاد ماده باعث ایجاد اثرات محدودیت کوانتومی می‌شود. چون ابعاد نانومواد نزدیک به طول موج دوبروی[۱] برای الکترون‌ها و حفره‌هاست، چگالی حالت‌های حامل‌های بار در نانوکریستال‌ها کوانتیده می‌شود.

۲-٤- انواع نانوساختارها

نانومواد به موادی اطلاق می‌شود که حداقل یکی از ابعاشان کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر باشد. نانوساختارها را می‌توان به روش‌های متفاوت بر حسب نوع ساختار، ترکیب شیمیایی، شکل و ... تقسیم بندی کرد. در یک تقسیم‌بندی کلی و از نظر ابعادی، نانوساختارها را می‌توان به سه دسته نانوساختارهای دوبعدی، نانوساختارهای تک‌بعدی و نانوساختارهای صفربعدی تقسیم کرد. اگر یک بعد از جسم تا گستره‌ی ابعاد نانو کوچک شود و دو بعد دیگر ابعادی بزرگتر از محدوده‌ی نانومتر داشته باشند، نانوساختار دوبعدی به وجود می‌آید. فیلم‌های نازک نمونه‌ای از این ساختارها هستند. اگر دوبعد از جسم در ابعاد نانو باشد و بعد دیگر ابعادی بزرگتر از محدوده‌ی نانومتر داشته باشد، نانوساختاری تک‌بعدی خواهیم داشت. نانوسیم‌ها و نانولوله‌ها نمونه‌ای از نانوساختارهای تک‌بعدی-اند. اگر سه بعد ماده در محدوده‌ی ابعاد نانومتری باشند، نانوساختار صفر بعدی خواهیم داشت. نانوذرات و نانودانه‌ها از ساختارهای صفر بعدی هستند.

از نظر ساختاری نانومواد به چندین دسته تقسیم می‌شوند:

۱) نانولایه‌ها[۲]: در دنیای کنونی تغییرات سطحی به یک فرایند مهم و اساسی تبدیل شده است. در این مورد روش‌هایی شامل ایجاد لایه‌های نازک یا پوشش‌ها بر روی سطوح، افزایش کارآیی و محافظت سطوح را به دنبال دارد. رسوب یک لایه نازک (نانولایه) برای پوشش‌دهی در اکثر صنایع جایگاه مهمی دارد. فیلم‌های لایه نازک، که بر روی سطح یک

---

[۱] De Broglie wavelength

[۲] nanolayers

زیرلایه نشانده می‌شوند، عمدتاً کاربردهای الکترونیکی دارند؛ همانند زیرلایه‌ها، خازن‌ها، قطعات حافظه، آشکارسازهای مادون قرمز.

۲) نانو ذرات[۱]: نانوذرات از ده ها یا صدها اتم یا مولکول و با اندازه ها و مورفولوژی های مختلف (آمورف، کریستالی، کروی شکل، سوزنی شکل و غیره) ساخته شده است. اغلب نانوذرات که به طور تجاری مورد استفاده قرار می گیرند، به شکل پودر خشک و یا به صورت سیال در مایع می‌باشند. البته نانوذرات ترکیب شده (آمیخته شده) در یک محلول آلی یا آبی که به شکل سوسپانسیون یا خمیری شکل است نیز مورد توجه می باشد. این ذرات در شکل ها و مورفولوژی های گوناگونی مانند کروی، ورقه‌ای، شاخه‌ای، لوله‌ای و میله‌ای یافت می‌شوند.

۳) نانو خوشه‌ها[۲]: در اوایل دهه‌ی ۸۰ میلادی، دانشمندان فیزیک کشف کردند که اتم‌های گازی فلزی به شکل حباب هایی پایدار و با تعداد اتم های مشخصی، جمع می شوند. در دهه‌ی ۹۰، آنها اثر مشابهی را در بررسی سطوح مشاهده کردند که در آن اتم های گازی به شکل خوشه‌هایی با اندازه‌های ویژه روی سطح بچسبند. با توجه به تحقیقات و محاسبات، محققین به این نتیجه رسیدند که اتم‌ها، سطح را برای پیدا کردن مکانی که به کمترین مقدار انرژی برسند جستجو می کنند. آرایش های ۱ تا ۲ نانومتری از این خوشه ها برای وسایل پیشرفته‌ی نوری و الکترونیکی مناسب هستند؛ چون الکترون‌های محبوس شده در این فضاها فوتون‌هایی با طول موج سفید ایجاد می‌کنند. اگر خوشه‌ها، دارای خاصیت مغناطیسی شوند، می‌توانند برای وسایل ذخیره اطلاعات که بسیار متراکم هستند.

۴) نانو سیم‌ها[۳]: عموماً سیم به ساختاری گفته می شود که در یک جهت (جهت طولی) گسترش داده شده باشد و در دو جهت دیگر بسیار محدود شده باشد. ساخت سیم‌هایی در ابعاد نانومتری، هم از جهت تکنولوژیکی و هم از جهت علمی بسیار مورد علاقه می‌باشد، زیرا این مواد در ابعاد نانومتری خواص غیر معمولی از خود بروز می دهند. نسبت طول به

---

[۱] nanoparticle

[۲] nanocluster

[۳] nanowire