

## سنتر و بررسی رفتار نانوسیم‌های مغناطیسی آلیاژهای فلزی (Co<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>/Cu) با استفاده از قالب آلومینای آندی: بررسی فرکانس، الکترولیت و ترکیب بر خواص مغناطیسی

مژگان نجفی\*<sup>۱</sup> و ماندانا حمه‌ویسی<sup>۲</sup>

۱- دانشگاه صنعتی همدان، گروه علوم پایه، همدان، ایران

۲- دانشگاه بوعلی سینا، دانشکده شیمی، گروه شیمی فیزیک، همدان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۲/۰۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۴/۱۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۵/۱۵

### چکیده

آرایه نانوسیم‌های مغناطیسی آلیاژی Co<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>/Cu در قالب حفره‌دار آلومینای آندی (AAO) دست‌ساز با استفاده از روش الکتروانباشت سنتز گردید. با توجه به تمایل متفاوت یون‌ها به کاهش در الکتروود کار (WE) نانوسیم‌های تشکیل شده ترکیبی متفاوت از ترکیب یون‌ها در محلول دارند. آنالیزهای SEM، XRD و AGFM جهت بررسی ساختار و خواص مغناطیسی نانوسیم‌های سنتز شده مورد استفاده قرار گرفتند. تاثیر دمای تابکاری، فرکانس الکتروانباشت و ترکیب درصد فلزات انباشت شده بر خواص مغناطیسی نانوسیم‌های تهیه شده شامل مغناطش اشباع، وادارندگی (H<sub>c</sub>) و نسبت مربعی (M<sub>r</sub>/M<sub>s</sub>) مورد بررسی قرار گرفت. وادارندگی و نسبت مربعی نانوسیم‌های آلیاژی ساخته شده با یکدیگر مقایسه و مشخص شد با افزایش میزان مس در ساختار نانوسیم‌ها وادارندگی نانوسیم‌های مغناطیسی کاهش می‌یابد. این روند در تمام نمونه‌های تابکاری شده و تابکاری نشده دیده می‌شود. نمونه (Co<sub>99</sub>Sn<sub>1</sub>)<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub> با ۲۵/۴٪ اتم مس و ۳۰/۴٪ قلع و ۴۳/۷٪ اتم کبالت در نانوسیم تهیه شده بیشترین وادارندگی را دارد. از طرف دیگر اثر تابکاری بر وادارندگی نمونه نشان داد که با افزایش دمای تابکاری وادارندگی افزایش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که نمونه (Co<sub>99</sub>Sn<sub>1</sub>)<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub> بعد از تابکاری بیشترین افزایش وادارندگی را دارد. بررسی نتایج اثر فرکانس الکتروانباشت نشان می‌دهند که شکل موج سینوسی و فرکانس ۴۰۰ Hz مناسب‌ترین شرایط برای الکتروانباشت نانوسیم‌ها است.

**واژه‌های کلیدی:** نانوسیم، اکسید آلومینیوم آندی (AAO)، الکتروانباشت، خواص مغناطیسی، آلیاژ کبالت-قلع-مس.

### ۱- مقدمه

اپتیک، نانوحسگرها مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. ساخت آرایه‌های نانوسیم با ساختار کنترل شده، مورفولوژی و تراکم سیم بالا به دلیل خواص مغناطیسی منحصر بفرد و قابل تنظیم آن‌ها مورد توجه بسیاری قرار گرفته است.

اخیرا، ساخت آرایه‌های نانوسیم مغناطیسی به دلیل استفاده بالقوه آن‌ها در تجهیزات ضبط مغناطیسی [۱] با چگالی بالا،

\* عهده‌دار مکاتبات: مژگان نجفی

نشانی: همدان دانشگاه صنعتی همدان، گروه علوم پایه

تلفن: ۰۸۱-۳۸۲۸۲۸۰۷، دورنگار: ۰۸۱-۳۸۳۸۰۷۰۹، پست الکترونیکی: najafi@hut.ac.ir

را گزارش داده‌اند. در تحقیق دیگری، Liu و همکارانش [۹]، تاثیر مقادیر pH و پتانسیل‌های الکتروانداخت را در ساختار و ترکیب آرایه‌های نانوسیم CoCu سنتز شده را بررسی کرده‌اند. جداسازی دانه‌های مغناطیسی از طریق عناصر غیرمغناطیسی باعث افزایش وادارندگی نانوسیم‌های آلیاژی سنتز شده می‌شود که هدف اصلی تحقیقات مبتنی بر مغناطیس است. تاثیر مقاومت فوق‌العاده مغناطیس (GMR) در نانوسیم‌های چند لایه مانند Co/Cu نیز مورد بررسی قرار گرفته است. با تغییر شرایط الکتروانداخت می‌توان ساختار بلوری لایه‌ها را کنترل نمود [۱۱، ۱۰]. عملاً پذیرفته شده است که با تغییر نوع و محتوای فلز غیرمغناطیسی در ساختار نانوسیم می‌توان به ساختار بلوری مختلفی از نانوسیم‌های فلز فرومغناطیسی و غیرمغناطیسی دست یافت. این تغییر در ساختار، بخصوص در ترکیبات کبالت که مغناطش بلوری در آن سهم به سزایی دارد با افزایش مواد غیرمغناطیسی مانند مس موجب افزایش قابل توجه وادارندگی و نسبت مربعی پس از تابکاری می‌گردد. اگرچه مقالات زیادی در مورد آلیاژهای نانو ساختارهای مبتنی بر Sn گزارش شده است [۱۲-۱۴]، اما نانوسیم‌های مغناطیسی حاوی Sn به ندرت در مجلات بین‌المللی گزارش شده است. در زمینه سیستم‌های مغناطیسی سه تایی آلیاژی حاوی Sn گزارشی دیده نمی‌شود، لذا در این تحقیق تصمیم گرفتیم تا سنتز و بررسی خواص سیستم سه تایی عنصر فرومغناطیس Co و عناصر غیرمغناطیسی Sn و Cu را مورد مطالعه قرار دهیم.

اخیرا سنسورهای مبتنی بر نانوسیم به دلیل حساسیت بالا، سطح جذب زیاد و زمان انتشار کوچک، راندمان بالاتر ضبط و زمان واکنش سریع تر را فراهم می‌کنند [۱۵]. آلیاژهای مغناطیسی Co-Cu به دلیل مغناطش اشباع کوچکتر و اثر مقاومت مغناطیسی نسبتا بزرگتر مقاومت مغناطیس غول پیکر (GMR) را از خود نشان می‌دهند [۱۹-۱۶]. Chi و همکارانش [۲۰] آرایه‌های نانوسیمی چند لایه Cu/Co را ساخته و GMR نمونه‌ها را بررسی کرده‌اند. محققان دیگری نیز خواص مغناطیسی و GMR نانوسیم‌های چند لایه Co/Cu

روش‌های بسیاری برای ساخت این نوع نانومواد ارائه شده است. از بین روش‌های مختلف آماده‌سازی آرایه نانوسیم، به نظر می‌رسد که الکتروانداخت در قالب‌های نانوحفره برای تولید آرایه‌های بزرگی از نانوسیم‌ها روش بسیار مناسبی است. در مقایسه با سایر الگوها، اندازه منافذ اکسید آلومینیوم آندی (AAO) با کنترل شرایط آندی شدن به راحتی قابل کنترل است. سرعت بالا و تهیه کم هزینه، اصلی‌ترین مزایای نانوسیم‌های الکتروانداخت شده در اکسید آلومینیوم آندی است. ناهمسانگردی شکلی قوی، وادارندگی زیاد و نسبت مربعی مهمترین ویژگی‌های ساخت آرایه‌های نانوسیم‌های مغناطیسی به کمک قالب اکسید آلومینیوم آندی هستند که با کنترل ترکیب الکتروولیت، پتانسیل الکتروانداخت، دمای تابکاری و pH کنترل می‌شوند. از طرف دیگر، مشخص شده است که وادارندگی، مغناطش اشباع و پسماند مغناطیسی با بزرگی، مورفولوژی، ساختار بلوری و ترکیب نانوسیم‌ها به شدت وابسته است [۲]. بیشتر تحقیقات اخیر بر سیستم‌های دوتایی عناصر فرومغناطیسی خالص متمرکز شده است. اخیرا سیستم‌های آلیاژی متشکل از مواد فرومغناطیسی و غیرمغناطیسی همچون [۳] Ni-Fe-Co، [۴] CoCu و NiCu [۴] به منظور بهبود عملکرد مغناطیسی و مکانیکی نانوسیم‌ها برای کاربردهای عملی توجه بسیاری را به خود جلب کرده است.

افزودن ناخالصی‌های غیرمغناطیسی یک روش مناسب برای کنترل خصوصیات مغناطیسی آرایه‌های نانوسیم مغناطیسی است [۵]. در بین فلزات مغناطیسی، Co به دلیل طول بردار اسپینی و ناهمسانگردی مغناطیسی بلوری بزرگ بهترین انتخاب در این راستا می‌باشد. بر اساس شرایط الکتروانداخت، می‌توان این فلز را در ساختارهای مختلف کریستالی رشد داد. مطالعات بسیاری در مورد نانوسیم‌های ترکیبی از مواد مغناطیسی و غیرمغناطیسی گزارش شده است [۶، ۷]. به عنوان مثال Zhang و همکارانش [۸]، حالت‌های مغناطیسی نانوسیم‌های CoCu را مطالعه کرده‌اند. آن‌ها برای نانوسیم‌های  $Co_{77}Cu_{23}$  ۳۰ nm با مقدار وادارندگی ۲۴۴ Oe

مرحله اول و فقط برای یک ساعت آندی شدند. پس از آن، برای نازک شدن لایه سدی در انتهای سوراخ‌های الگوی اکسید آلومینیوم آندی، طی چهار مرحله ولتاژ آندی کردن از ۷ V تا ۴۰ V به ۸ V کاهش یافت [۲۴]. ابتدا ولتاژ با سرعت ۲۷ s در ۳۰ V از ۴۰ V به ۲۰ V رسانده شد (کل زمان ۳۰۰ s). در مرحله دوم ولتاژ از ۲۰ V به ۱۰ V با سرعت ۱۷ s در ۳۰ کاهش یافت (کل زمان ۳۰۰ s) و در پایان ولتاژ با سرعت ۷/۵ V در ۳۰ s (کل زمان ۱۲۰ s) به ۸ V رسانده شد و به مدت ۳ min در این ولتاژ نگهداشته شد تا اینکه یک لایه سدی همگن را بدست آورد. الگوهای اکسید آلومینیوم آندی سنتز شده برای ساخت نانوسیم کبالت با ناخالصی‌های قلع و مس استفاده شد.

پس از تهیه قالب اکسید آلومینیوم آندی فرآیند الکتروانباشت فلزات مورد نظر در این قالب‌ها اجرا می‌شود. به این منظور، از یک حمام حاوی سیستم دو الکترودی، که الکتروکاتودین و الکتروانباشت  $Al_2O_3$  آندی استفاده می‌کنیم. الکتروانباشت با موج سینوسی با فرکانس‌های مختلف و ولتاژ قله به قله ۳۰ V انجام گردید. در تحقیق حاضر ابتدا نسبت کبالت به قلع بهینه گردید و سپس به این ترکیب مس اضافه شده و اثرات آن بر خواص مغناطیسی نانوسیم‌های با ترکیب بهینه از کبالت و قلع بررسی گردید.

مورفولوژی و ساختار نانوسیم‌های ساخته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت. خواص مغناطیسی نانوسیم‌های سنتز شده در قالب اکسید آلومینیوم آندی توسط دستگاه مغناطیس‌سنج گرادیان نیروی متناوب اندازه‌گیری شد. تابکاری در کوره با اتمسفر گاز بی‌اثر و ترکیب نانوسیم‌های تهیه شده با طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس مشخص شد.

### ۳- نتایج و بحث

شکل ۱ تغییرات جریان برحسب زمان در فرآیند الکتروپولیش را نشان می‌دهد. جریان از مقدار تقریباً ۰/۲۵ mA شروع شده پس از حدود ۱۵ s الی ۲۰ s که به

را مورد مطالعه قرار داده‌اند [۲۳-۲۱]. اما مطالعات و تحقیقات آزمایشگاهی در خصوص سیستم‌های سه‌تایی از ترکیبات Co، Cu و Sn از جنبه‌های ریزساختارها و خصوصیات مغناطیسی آرایه‌ها تاکنون گزارش شده است.

در تحقیق حاضر تاثیر ترکیب غلظتی نمک‌های فلزی بکار رفته در الکتروانباشت و تهیه نانوسیم‌ها، اثر فرکانس فرآیند الکتروانباشت در ترکیب و خواص نانوسیم‌های سنتز شده شامل وادارندگی مغناطیسی (coercivity) و نسبت مربعی (squareness) برای اولین بار و در سیستم‌های سه‌تایی Co، Cu و Sn بررسی گردید.

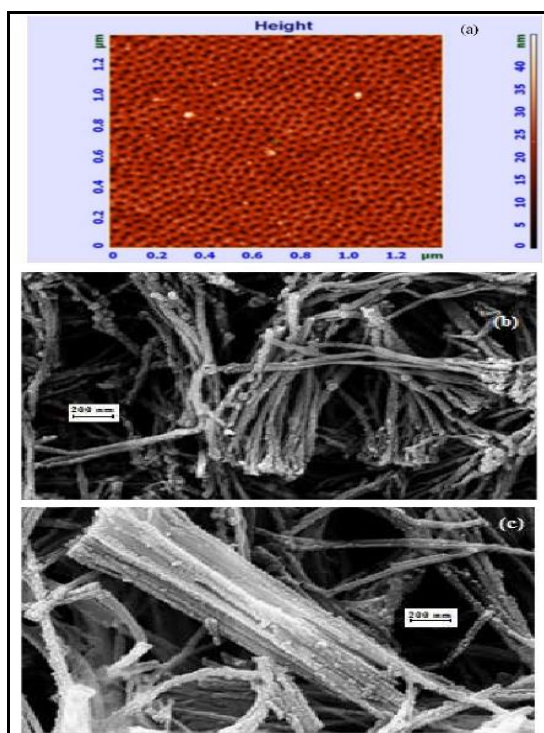
### ۲- فعالیت‌های تجربی

تمام مواد مورد استفاده با خلوص بالا و آزمایشگاهی بوده و از شرکت مرک تهیه گردیدند و بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. این مواد شامل سولفات کبالت، سولفات قلع، سولفات مس، ورقه آلومینیوم با ضخامت ۰/۳ mm و خلوص ۹۹/۹٪، اسید پرکلریک، سود سوزآور، اسید اگزالیک، اسید فسفریک، اسید بوریک، اسید کرومیک، سدیم گلوکونات، استون، اتانول می‌باشند. برای تهیه محلول‌ها از آب دوبار تقطیر استفاده شد.

در کار حاضر نانوسیم‌های  $Co_{1-x}Sn_x/Cu$  با استفاده از الکتروانباشت در قالب‌های اکسید آلومینیوم آندی دست‌ساز تهیه می‌شوند. به منظور ساخت قالب‌ها از ورقه آلومینیومی و به روش آندی کردن دو مرحله‌ای استفاده شد [۲۴]. برای تهیه قالب‌ها، ورق آلومینیوم با خلوص بالا (خلوص ۹۹/۹٪ و ضخامت ۰/۳ mm) به صورت دایره‌ای شکل با قطر ۸ mm برش داده شد و در دمای  $450^\circ C$  به مدت ۲۰ min در اتمسفر گاز Ar تابکاری شد تا آلومینیوم ساختاری همگن پیدا کند. سپس اولین مرحله آندی کردن در الکترولیت اسید اگزالیک (۰/۳ مولار) با ولتاژ اعمال شده ۴۰ V در  $15^\circ C$  به مدت ۱۵ h انجام شد. پس از اولین مرحله آندی کردن، لایه اکسید توسط محلول اسید کرومیک و اسید فسفریک حذف شد و سپس قالب‌ها برای دومین بار در شرایط مشابه آندی کردن

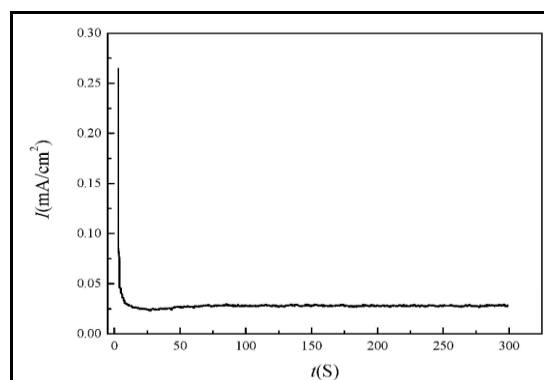
سود یک مولار قالب را حل کرده و پس از چندین بار شستشو با آب و اتانول بوسیله آهن ربا نانوسیم‌های ساخته شده جمع آوری شده‌اند.

نانوسیم‌ها دارای استحکام مناسب و قطر یکنواخت متناسب با قطر قالب دارند. طول نانوسیم‌ها متناسب با زمان انباشت در حدود چندین میکرومتر می‌باشد. برای بدست آوردن نسبت بهینه کبالت و قلع در محلول، نانوسیم‌های  $\text{Co}_{1-x}\text{Sn}_x$  با مقادیر مختلف  $x$  با تغییر نسبت یون‌های کبالت و قلع در محلول الکترولیت، ساخته شد و خواص مغناطیسی آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. نانوسیم‌های آلیاژی  $\text{CoSn}$  مطابق با نامگذاری نمونه با مقادیر غلظت‌های مولی مختلف  $\text{Co}$  و  $\text{Sn}$  در محلول الکترولیت در شرایط الکتروانباشت، شامل  $V_{p-p}$  برابر  $30\text{ V}$ ، فرکانس  $200\text{ Hz}$  و دمای محیط مطابق با جدول ۱ ساخته شدند.



شکل ۲: تصاویر، (a) میکروسکوپ نیروی اتمی از سطح قالب آلومینا قبل از انباشت، (b) و (c) میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوسیم‌های ساخته شده پس از خارج شدن از قالب آلومینا.

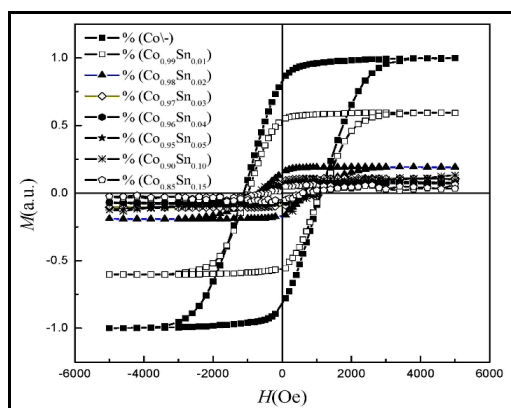
زمان شکست معروف است به دلیل کنده شدن ناهمواری‌ها از سطح نمونه و صاف شدن سطح، مساحت بخشی از سطح که در مجاورت الکترولیت قرار دارد کاهش می‌یابد تا کم کم به یک جریان ثابت برسد، جریان پایای بهینه‌ای در طی زمان الکتروپولیش  $0.25\text{ mA}$  بود. در ناحیه‌ای که جریان به مقدار ثابت رسید پولیش انجام شده و یک سطح آینه‌ای از آلومینیوم بدست می‌آید. با انجام فرآیند الکتروپولیش یک لایه از سطح خارجی نمونه که دارای پستی بلندی‌های غیریکنواخت است از سطح نمونه کنده شده و سطحی صاف، صیقلی و آینه‌ای برای انجام آندای شدن فراهم می‌شود. صاف و صیقلی بودن نمونه عامل بسیار اثرگذار در آندای شدن قالب با حفره‌های منظم و هم راستا می‌باشد.



شکل ۱: نمودار جریان الکتروپولیش بر حسب زمان.

پس از الکتروپولیش فرآیند آندای شدن دو مرحله‌ای انجام گیرید که در کارهای قبلی [۲۴] روند این کار توضیح داده شده است. شکل 2a تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) از سطح قالب آلومینا پس از آندایز را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل دیده می‌شود حفره‌های منظم با قطر حدود  $40\text{ nm}$  تشکیل شده است. شکل‌های 2b و 2c تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوسیم‌های ساخته شده پس از خارج شدن از قالب آلومینا را نشان می‌دهد. برای خارج کردن نانوسیم‌ها از قالب نمونه، با استفاده از محلول

برای بررسی اضافه شدن مس به نانوسیم  $(Co_{99}Sn_1)_{1-x}Cu_x$  شش نمونه با درصدهای مختلف مس مطابق جدول ۲ تهیه شده است. از آنجا که مس دارای پتانسیل استاندارد کاهشی مثبت تری ( $+0.37V$ ) نسبت به کبالت ( $-0.28V$ ) می باشد در نتیجه در هنگام انباشت آسان تر از کبالت کاهش یافته و انباشته می شود. بنابراین برای کنترل انباشت آن باید غلظت کبالت بسیار بالاتر از آن باشد تا با استفاده از این برتری یون های کبالت بیشتری انباشته شوند. برای ساخت نانوسیم های  $CoSn/Cu$  از محلول سولفات کبالت، سولفات قلع و سولفات مس با غلظت های متفاوت استفاده گردید. نمک سدیم گلوکونات به عنوان جزء چهارم به محلول های الکترولیت اضافه گردید. سه دلیل عمده برای استفاده از این نمک وجود دارد: الف) به انحلال قلع در محلول الکترولیت کمک می کند؛ ب) پتانسیل احیا دو گونه قلع و کبالت را به یکدیگر نزدیک می کند؛ ج) به عنوان بافر عمل کرده و از تشکیل هیدروکسیدهای فلزی جلوگیری می کند. pH محلول انباشت در حدود ۳ تنظیم گردیده است. حلقه های پسماند مغناطیس این نانوسیم ها در شکل ۴ آورده شده است. از آنجائیکه محور مغناطیس آسان نانوسیم ها در راستای نانوسیم می باشد. رفتار مغناطیسی نانوسیم ها در راستای نانوسیم بررسی شده است. مقادیر وادارندگی  $H_C$  و نسبت مربعی  $M_T/M_S$  نمونه ها در جدول ۲ آورده شده است.



شکل ۳: حلقه های پسماند نانوسیم های  $Co_{1-x}Sn_x$  ( $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1$  and  $0.15$ ) که میدان مغناطیسی موازی در دمای اتاق اعمال شده است.

جدول ۱: ترکیب محلول الکتروانباشت برای نانوسیم های  $Co_{1-x}Sn_x$ .

شماره نمونه	مولار یون کبالت (M)	مولار یون قلع (M)	مولار یون سدیم گلوکونات (M)
1	1	0	0.015
2	0.99	0.01	0.015
3	0.98	0.02	0.030
4	0.97	0.03	0.045
5	0.96	0.04	0.060
6	0.95	0.05	0.075
7	0.90	0.1	0.150
8	0.85	0.15	0.225

خواص مغناطیسی نانوسیم های مغناطیس مربوط به انرژی آنیزوتروپی مغناطیسی می باشد که شامل انرژی مغناطیسی بلوری و انرژی آنیزوتروپی شکلی می باشد. جهت محور مغناطیس آسان توسط انرژی آنیزوتروپی مغناطیسی تعیین می گردد. آنیزوتروپی شکلی در نانوسیم ها که نسبت طول به قطر زیاد است باعث می شود که محور مغناطیس آسان در راستای نانوسیم قرار گیرد و وادارندگی و نسبت مربعی در راستای نانوسیم افزایش قابل توجهی نسبت به حالت توده ای و فیلم دارد. یکی دیگر از عوامل موثر در انرژی آنیزوتروپی مغناطیسی نانومواد انرژی مغناطیسی بلوری می باشد که برهمکنش اسپین-مدار بین اتم ها در یک بلور بستگی به توزیع اتم ها، نوع ساختار بلوری و نوع اتم ها در فضا دارد. در نانوسیم های کبالت ثابت های آنیزوتروپی بلوری هم در ساختارهای مربعی (fcc و bcc) و هم در ساختارهای hcp مقادیر بزرگتری نسبت به آهن و نیکل دارد. لذا در نانوسیم های کبالت انرژی مغناطیسی بلوری هم بر خواص مغناطیسی اثر می گذارد.

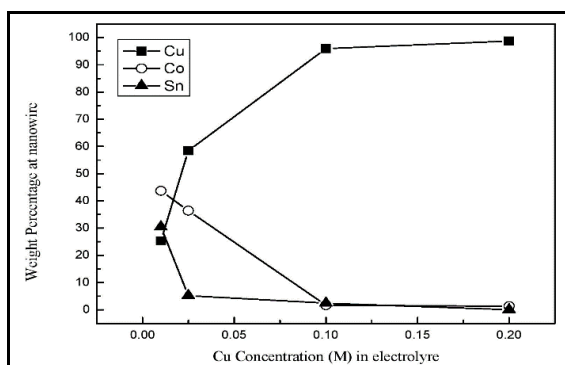
منحنی پسماند مغناطیسی نانوسیم های  $Co_{1-x}Sn_x$  که با دستگاه مغناطیس سنج گرادیان نیروی متناوب اندازه گیری شده اند در شکل ۳ نشان داده شده است. نمونه هایی با ۱۰ و ۱۵ درصد مولی قلع در محلول الکترولیت الکتروانباشت، منحنی پسماند قابل توجهی بدست نیامد. آلیاژ  $Co_{99}Sn_1$  با بالاترین وادارندگی برابر  $1925 Oe$  و نسبت مربعی  $0.97$  که با نتایج محققان دیگران در توافق می باشد [۲۵، ۲۶]. برای ساخت نانوسیم های آلیاژهای سه تایی  $(Co_{99}Sn_1)_{1-x}Cu_x$  انتخاب شد.

داده‌های بدست آمده از آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود می‌توان گفت با تغییر غلظت محلول الکترولیت، درصد وزنی اتم‌های Co، Sn و Cu موجود در نانوسیم‌ها تغییر می‌کند. در واقع با افزایش بسیار کمی از غلظت یون مس موجود در محلول، درصد وزنی مس موجود در نانوسیم‌ها به شدت افزایش می‌یابد. با توجه به این نمودار می‌توان نتیجه گرفت، الکتروانباشت هم‌زمان کبالت، قلع و مس یک الکتروانباشت غیرعادی می‌باشد. در حالیکه در یک الکتروانباشت عادی هم‌زمان، درصد اتم‌ها در نمونه الکتروانباشت شده با درصد یون‌ها در محلول الکترولیت تقریباً برابر است.

جدول ۳: آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نانوسیم‌های  $(\text{Co}_{0.99}\text{Sn}_1)_{1-x}\text{Cu}_x$  و غلظت یون‌های مختلف در محلول الکتروانباشت.

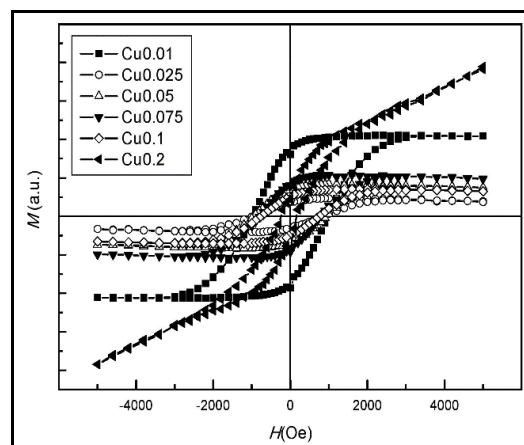
غلظت یون‌ها در محلول الکترولیت (M)			درصد وزنی (%) اتم‌ها در نانوسیم (EDX)			ردیف
Co <sup>++</sup>	Sn <sup>++</sup>	Cu <sup>++</sup> (x)	Co	Sn	Cu	
0.99	0.01	0.01	43.7	30.4	25.4	1
0.99	0.01	0.025	36.4	5.2	58.4	2
0.99	0.01	0.1	1.7	2.4	95.9	3
0.99	0.01	0.2	1.3	0	98.7	4

نمودار تغییرات درصد وزنی مس و کبالت و قلع در نانوسیم‌های  $(\text{Co}_{0.99}\text{Sn}_1)_{1-x}\text{Cu}_x$  بر حسب غلظت مس موجود در محلول الکتروانباشت در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵: درصد وزنی کبالت، قلع و مس در نانوسیم‌های  $(\text{Co}_{0.99}\text{Sn}_1)_{1-x}\text{Cu}_x$  ( $x=0.01, 0.025, 0.1$  and  $0.2$ ) در مقابل درصد یون مس در محلول الکتروانباشت.

همان‌گونه که در جدول ۲ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت مس مقدار میدان وادارندگی کاهش یافته است، دلیل مشاهده این کاهش در میدان وادارندگی را می‌توان چنین توضیح داد که با افزایش مقدار مس در محلول الکترولیت و در نتیجه افزایش نسبت اتمی مس به کبالت و قلع در آرایه نانوسیم‌ها، در واقع جایگزینی گونه غیرمغناطیس مس به جای گونه مغناطیسی کبالت صورت گرفته است [۲۷-۲۹]. طبق این جدول نمونه مربوط به  $0.1\text{ M}$  سولفات مس بیشترین وادارندگی را دارد.



شکل ۶: حلقه‌های پسماند نانوسیم‌های

$(\text{Co}_{0.99}\text{Sn}_1)_{1-x}\text{Cu}_x$  ( $x=0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2$ ) که میدان مغناطیسی موازی با نانوسیم‌ها و در دمای اتاق اعمال شده است.

جدول ۲: مقادیر  $H_c$  و  $M_r/M_s$  نانوسیم‌های  $(\text{Co}_{0.99}\text{Sn}_1)_{1-x}\text{Cu}_x$  ساخته شده در شرایط مشابه در غلظت‌های متفاوت مس در محلول الکترولیت ( $x=0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$  and  $0.2$ ).

شماره نمونه	مولارته سولفات مس (M)	$H_c$ (Oe)	$M_r/M_s$
1	0.01	969	0.881
2	0.025	962	0.826
3	0.05	946	0.989
4	0.075	834	0.949
5	0.1	752	0.85
6	0.2	405	0.35

درصد اتمی کبالت، قلع و مس موجود در نانوسیم‌ها پس از خارج کردن نانوسیم‌ها از قالب، برای نمونه‌های  $0.1$ ،  $0.25$ ،  $0.1$  و  $0.2\text{ M}$  از مس در محلول الکترولیت با آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس انجام شد. جدول ۳

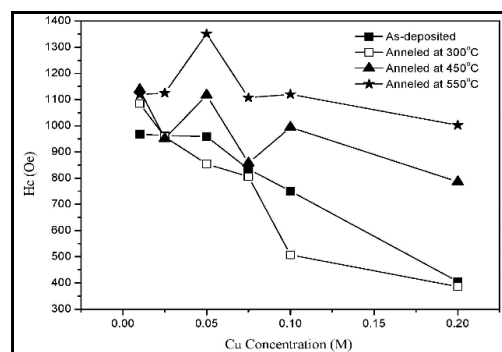
مربعی افزایش می یابد ولی با افزایش بیشتر ناخالص مغناطش نمونه کاهش می یابد و حلقه های کوچکتر مغناطیسی نسبت مربعی و وادارندگی کمتری خواهند داشت. پس از تابکاری با بهبود ساختار بلوری و کاهش تنش های درونی شبکه بلوری در اثر الکتروانباشت سریع یون های کبالت، قلع و مس در داخل حفره ها، نسبت مربعی کاهش می یابد. شرایط انباشت مانند فرکانس در الکتروانباشت متناوب نیز بر خواص مغناطیس نانوسیم ها تاثیر گذار می باشد. اثر فرکانس انباشت بر نمونه های  $(Co_{99}Sn_1)_{1-x}Cu_x$  در فرکانس های ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ Hz در غلظت ثابت از محلول الکتروولیت  $(Co_{99}Sn_1)_{0.99}Cu_{0.01}$  با شکل موج سینوسی به مدت ۲ min انباشت شدند. در جدول ۴ شرایط الکتروانباشت متناوب در فرکانس های مختلف برای نمونه ها و نتایج وادارندگی و نسبت مربعی نانوسیم های ساخته شده آمده است.

جدول ۴: شرایط انباشت نمونه های  $(Co_{99}Sn_1)_{1-x}Cu_x$  در فرکانس های مختلف و مقادیر وادارندگی ( $H_c$ ) و نسبت مربعی ( $M_r/M_s$ ) نانوسیم های تهیه شده در هر فرکانس.

شماره نمونه	ولتاژ (V)	فرکانس (Hz)	$M_r/M_s$	$H_c$ (Oe)
1	30	50	0.622	852
2	30	100	0.718	955
3	30	200	0.881	1048
4	30	400	0.995	1086
5	30	600	0.74	1053
6	30	800	0.77	1078

میدان وادارندگی از مقدار ۸۵۱ Oe در فرکانس ۵۰ Hz به مقدار ۱۰۷۸ Oe در فرکانس ۸۰۰ Hz افزایش داشت. شکل ۷ حلقه های پسماند مربوط به نمونه های تهیه شده در فرکانس ۱۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ Hz را نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود نمونه های تهیه شده در فرکانس های بالا دارای حلقه های پسماند کوچکتری می باشند. دلیل کوچک شدن حلقه کاهش میزان ماده الکتروانباشت شده می باشد. به عبارتی در فرکانس های بالاتر الکتروانباشت با سرعت کمتر و نظم بلوری بهتری صورت می پذیرد که باعث بهبود وادارندگی می شود [۳۰].

تاثیر تابکاری بر خواص مغناطیسی نانوسیم های آلیاژی با تابکاری نمونه های شماره ۱ تا ۶ در دماهای ۳۰۰، ۴۵۰ و ۵۵۰ °C در محیط گاز بی اثر به مدت ۲۰ min انجام شد. وادارندگی نمونه ها در قبل و بعد از تابکاری در هر مرحله از تابکاری و نسبت مربعی قبل و بعد از آخرین مرحله تابکاری در شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود در دماهای ۴۵۰ و ۵۵۰ °C وادارندگی افزایش می یابد. افزایش وادارندگی در نمونه های با درصدهای بالاتر مس بیشتر می باشد و همچنین در نمونه بدون مس تغییرات حداقل می باشد. نمونه شماره ۳  $(Co_{99}Sn_1Cu_{0.05})$  پس از تابکاری بیشینه وادارندگی (از ۹۵۹ Oe قبل از تابکاری به ۱۳۵۱ Oe پس از تابکاری در ۵۵۰ °C) را دارد. به نظر می رسد با تابکاری نقص های شبکه بلوری نانوسیم کاهش یافته و با بهبود ساختار بلوری وادارندگی افزایش یافته است.



شکل ۶: تغییرات وادارندگی نانوسیم های  $(Co_{99}Sn_1)_{1-x}Cu_x$  ( $x=0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2$ ) قبل و بعد از تابکاری.

نسبت مربعی نمونه ها قبل از تابکاری تا درصدهای کم ناخالصی غیرمغناطیسی مس (۰/۰۵) افزایش می یابد. این رفتار در آلیاژهای مغناطیسی-غیر مغناطیس دیگر هم مشاهده می شود. این می تواند به علت این باشد که ناخالصی ها در ساختار نانوسیم از چرخش دیواره های حوزه های مغناطیسی جلوگیری می کند و با کاهش میدان مغناطیس چرخش حوزه های مغناطیسی به سختی اتفاق می افتد و مقدار قابل توجهی مغناطش اشباع در نانوسیم باقی می ماند و نسبت



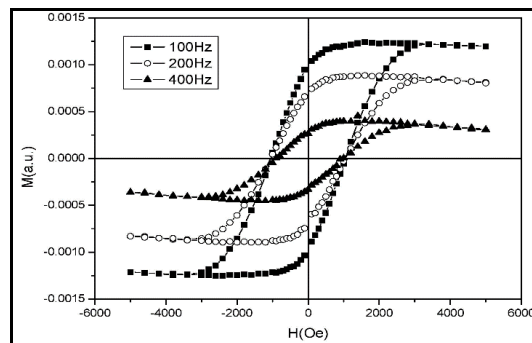
سه تایی از کبالت و قلع و مس انتخاب شد. شش نمونه با درصدهای مختلف مس و درصد کبالت (۰/۹۹) و قلع (۰/۱) ثابت. تهیه شد. خواص مغناطیسی نمونه‌ها قبل و بعد از تابکاری اندازه‌گیری شد. نمونه با ۵٪ مس در نمونه‌های  $(\text{Co}_{0.99}\text{Sn}_1)_{1-x}\text{Cu}_x$  بالاترین وادارندگی و نسبت مربعی بعد از تابکاری تا  $550^\circ\text{C}$  را دارد. درصد عناصر در نانوسیم‌های ساخته شده با درصدهای مولی مختلف نمک فلزات در نانوسیم با آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس اندازه‌گیری شد. با توجه به یکسان نبودن پتانسیل احیا کبالت، قلع و مس نسبت عناصر در نانوسیم مشابه نسبت مولی نمک فلزات در محلول الکتروانباشت نیست. اثر فرکانس الکتروانباشت بر خواص مغناطیسی  $(\text{Co}_{0.99}\text{Sn}_1)_{1-x}\text{Cu}_x$  قبل و بعد از تابکاری نشان می‌دهد که با افزایش فرکانس و دمای تابکاری، وادارندگی نانوسیم‌ها افزایش یافته است.

### سپاسگزاری

نویسندگان از شورای گرانتهای دانشگاه‌های صنعتی همدان و بوعلی سینا به خاطر حمایت‌های مالی و تجهیزاتی در انجام این تحقیق تقدیر می‌نمایند.

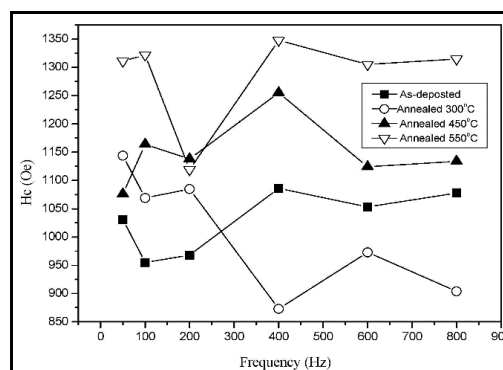
### مراجع

- [1] R. Poladi, M. Almasi-Kashi, M. Bahrevar, *Journal of Nanocomposite Materials Research*, **1**, 2008, 48.
- [2] M. Golimoghadam, M.E. Ghazi, M. Izadifard, *Journal of Modern Research Physics*, **3**, 2018, 49.
- [3] B. Kalska-Szostko, U. Klekotka, W. Olszewski, D. Satula, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **484**, 2019, 67.
- [4] S. Zsurzsa, E. Pellicer, J. Sort, L. Peter, I. Bakonyi, *Journal of the Electrochemical Society*, **165**, 2018, D536.
- [5] M. Darques, A.S. Bogaert, F. Elhoussine, S. Michotte, J. De La Torre Medina, A. Encinas, L. Piroux, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **39**, 2006, 5025.
- [6] B. Astinchap, Z. Alemipour, M.J. Faraji, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **498**, 2020, 166245.
- [7] D.S. Kuchin, E.T. Dilmieva, Y.S. Koshkidko, A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, J. Cwik, K. Rogacki, V.V. Khovaylo, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **482**, 2019, 317.
- [8] Z. Zhang, Q. Wu, K. Zhong, S. Yang, X. Lin, Z. Huang, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **303**, 2006, e304.
- [9] X. Liu, J. Zhao, Y. Li, S. Xu, Z. Zhu, J. Chen, G. Wu, *Chemistry Letters*, **36**, 2007, 166.
- [10] V. Vovk, G. Schmitz, *Ultramicroscopy*, **109**, 2009, 637.



شکل ۷: حلقه مغناطیسی نانوسیم‌های  $(\text{Co}_{0.99}\text{Sn}_1)_{0.99}\text{Cu}_{0.01}$  ساخته شده در فرکانس‌های مختلف.

در شکل ۸ نمودار میدان وادارندگی و نسبت مربعی بودن برای نمونه‌های ساخته شده نشان داده شده است. مشاهده می‌گردد که با افزایش دمای تابکاری در همه فرکانس‌ها وادارندگی بطور چشمگیری افزایش یافته است. تابکاری در اتمسفر گاز بی‌اثر و سرد شدن آرام نمونه‌ها در همان اتمسفر باعث رفع تنش‌های ساختاری در الکتروانباشت با ولتاژ متناوب نانوسیم‌ها می‌شود [۳۱].



شکل ۸: تغییرات وادارندگی نانوسیم‌های  $(\text{Co}_{0.99}\text{Sn}_1)_{0.99}\text{Cu}_{0.01}$  ساخته شده در فرکانس‌های مختلف قبل و بعد از تابکاری در دماهای  $550^\circ\text{C}$ ،  $450^\circ\text{C}$  و  $300^\circ\text{C}$ .

### ۴- نتیجه‌گیری

آرایه‌ای از نانوسیم‌های آلایژی مغناطیسی  $\text{Co}_{1-x}\text{Sn}_x$  با قطرهای یکسان و موازی باهم در قالب آلومینای دست‌ساز با روش الکتروانباشت متناوب تهیه گردید. با اندازه‌گیری خواص مغناطیس نانوسیم‌ها،  $\text{Co}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}$  با توجه به بالاترین وادارندگی برای افزودن مس به نانوسیم و ساخت نانوسیم



- [22] B.G. Toth, L. Peter, I. Bakonyi, *Journal of the Electrochemical Society*, **158**, 2011, D671.
- [23] D.L. Khalyapin, P.D. Kim, J. Kim, I.A. Turpanov, A. Ya. Beten'kova, G.V. Bondarenko, T.N. Isaeva, I. Kim, *Physics of the Solid State*, **52**, 2010, 1787.
- [24] M. Najafi, Z. Alemipour, I. Hasanzadeh, A. Aftabi, S. Soltanian, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **28**, 2015, 95.
- [25] S. Khan, N. Ahmad, A. Safeer, J. Iqbal, X.F. Han, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **465**, 2018, 462.
- [26] M. Najafi, A.A. Rafati, M. Khorshidi, A. Zare, *Journal of Materials Research*, **29**, 2014, 189.
- [27] S. Khan, N. Ahmad, A. Safeer, J. Iqbal, *Applied Physics A*, **124**, 2018, 678.
- [28] S. Agarwal, D. Pohl, A. Kumar Patra, K. Nielsch, M. Singh Khatri, *Materials Chemistry and Physics*, **230**, 2019, 231.
- [29] N. Ahmad, A. Majid, S. Parveen, W. Hussain Shah, F. Mughal, S. Khan, I. Murtaza, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **33**, 2020, 809.
- [30] M. Almasi-Kashi, A. Ramazani, S. Eshagi, S. Ghanbari, *Physica B: Condensed Matter*, **405**, 2010, 2620.
- [31] M. Najafi, Z. Alemipour, F. Rajabi, *Journal of Science and Technology of Composites*, **4**, 2017, 255.
- [11] J. De la Torre Medina, M. Darques, T. Blon, L. Piraux, *Physical Review B*, **77**, 2008, 014417.
- [12] H.S. Lary, A.A. Tariq, M.A. Naser, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **305**, 2020, 127515.
- [13] H. Wanli, L. Fangzhi, S. Liqun, *Materials Letters*, **236**, 2019, 506.
- [14] A. Kroupa, V. Vykoukal, M. Sob, *Calphad*, **64**, 2019, 90.
- [15] E.C. Walter, F. Favier, R.M. Penner, *Analytical Chemistry*, **74**, 2002, 1546.
- [16] C. Meneghini, S. Mobilio, A. Garcia-Prieto, M.L.F. Fdez-Gubieda, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, **200**, 2003, 215.
- [17] M.G.M. Miranda, A.T. da Rosa, M.N. Baibich, E. Estevez-Rams, G. Martinez, *Physical Review B*, **354**, 2004, 88.
- [18] G. Martinez, M.N. Baibich, M.G.M. Miranda, E. Vargas, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **272**, 2004, 1716.
- [19] O. Karaagac, M. Alper, H. Kockar, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **322**, 2010, 1098.
- [20] G.J. Chi, Z.Y. Feng, J. Zhou, S.W. Yao, *Acta Physico-Chimica Sinica*, **19**, 2003, 177.
- [21] D. Rafaja, C. Schimpf, T. Schucknecht, V. Klemm, L. Peter, I. Bakonyi, *Acta Materialia*, **59**, 2011, 2992.