

ساخت و بهینه‌سازی تمپلت‌های اکسید آلومینیوم جهت سنتز نانوسیم‌های فریت استرانسیوم و مقایسه آن با نانوپودرهای فریت استرانسیوم سنتز شده با روش سل - ژل

فاطمه ابراهیمی^{۱*}، فخرالدین اشرفی‌زاده^۱ و سعیدرضا بخشی^۲

۱. دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

۲. دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۰۴/۱۲ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۵/۱۱/۱۰)

چکیده- در این تحقیق با به‌کارگیری آندایزینگ دو مرحله‌ای، تمپلت آلومینایی منظم با قطر حفره ۳۰ نانومتر و طول ۱۵ میکرومتر ساخته شد. سپس با کمک روش غوطه‌وری در محلول سل، نانوسیم‌های فریت استرانسیوم تهیه شدند. نانوپودرهای فریت مورد نظر نیز با استفاده از روش سل - ژل سنتز شد. مشخصه‌یابی نانوساختارها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) و آزمون طیف‌سنجی توزیع انرژی (EDS) انجام شد. منحنی مغناطش برای نانوپودر و نانوسیم‌ها (در جهت موازی و عمود با محور نانوسیم) با استفاده از دستگاه تداخل‌سنج کوانتومی ابررسانایی (SQUID) رسم شد. نتایج بیانگر آن است آندایز دو مرحله‌ای در اگزالیک اسید ۰/۳ مولار در دمای چهار درجه سانتی‌گراد با آندایز مرحله اول ۱۲ ساعت منجر به ایجاد تمپلت کاملاً منظم می‌شود. روش غوطه‌وری در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت منجر به ایجاد نانوسیم‌های یکنواخت و منظم فریت استرانسیوم می‌شود؛ نانوسیم‌های مغناطیسی درون تمپلت ناهمسانگردی عمودی از خود نشان دادند.

واژه‌های کلیدی: تمپلت آلومینایی، آندایزینگ، نانوسیم، فریت استرانسیوم، خواص مغناطیسی.

Preparation and Optimization of Alumina Templates for Synthesis of Strontium Ferrite Nanowires and Comparing them with Strontium Ferrite Nanopowders Synthesized with Sol Gel Method

F. Ebrahimi^{1*}, F. Ashrafizadeh¹ and S. R. Bakhshi²

1. Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

2. Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Shahin Shahr, Iran.

Abstract: In this research, ordered porous anodic templates with 30 nm diameter and 15 μ m thickness were prepared by using double anodization process. Dip coating method was employed to synthesize strontium ferrite in the form of nanowires in sol dilution. Ferrite nanopowders were also synthesized using sol gel method. The characterization of the nanostructures were examined by X-Ray Diffraction (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). Hysteresis loops of nanopowders and nanowires, parallel and perpendicular to the wires axes, were measured by Superconducting Quantum Interference Device (SQUID). The results showed that double anodization in 0.3 M

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: f.ebrahimi@ma.iut.ac.ir

oxalic acid at 4 oC with a single anodization for 12 hours could produce ordered template. Dip coating in 80 oC for two hours could form fine and uniform strontium ferrite nanowires. The produced material showed parallel anisotropy.

Keywords: Alumina template, Anodizing, Nanowire, Strontium ferrite, Magnetic properties.

۱- مقدمه

از نظر ابعادی و محدودیت کوانتومی مواد نانو به سه دسته تقسیم شده اند؛ (۱) ساختارهای صفر بعدی مانند نقاط کوانتومی و نانوذرات و نانو کلاسترها، (۲) ساختارهای یک بعدی مانند نانوسیم ها، نانولوله ها و نانوالیاف، (۳) ساختارهای دو بعدی مانند فیلم های نازک. از میان ساختارهای محدود شده، ساختارهای یک بعدی مانند نانولوله ها، نانوسیم ها و سیم های کوانتومی ساختارهای قابل توجهی در زمینه اسپینترونیک، فوتونیک، الکترونیک و... به شمار می آیند. دلیل این توجه، بزرگ بودن نسبت طول به قطر آنها و تفاوت در خصوصیات الکتریکی، اپتیکی، شیمیایی و مغناطیسی آنها است که منجر به استفاده به عنوان بلوک های سازنده در وسیله های الکترونیک و اپتوالکترونیک نانو مقیاس شده است. روش های متفاوتی جهت دستیابی به نانو آرایه های یک بعدی ذکر شده است، از جمله آنها می توان روش های بر پایه لیتوگرافی (لیتوگرافی با پرتو الکترونی، لیتوگرافی نوری، الکتریکی، اشعه یونی، لیتوگرافی توسط میکروسکوپ های روبشی) [۱]، روش گاز-مایع-جامد [۲]، رسوب از فاز بخار (رسوب فیزیکی بخار و رسوب شیمیایی بخار) [۳] و روش های مبتنی بر استفاده از تمپلت را نام برد [۴]. در روش های مبتنی بر استفاده از تمپلت، از تمپلت های مثبت یا منفی برای ساخت نانو ساختارهای یک بعدی استفاده می شود. این دسته روش ها به جهت سهولت در انجام، هزینه و تولید هم زمان چیدمان گسترده ای از مواد، انتخاب بسیار خوبی به شمار می آیند. به منظور ایجاد نانو ساختارهای یک بعدی، از تمپلت های پلی کربنات، تمپلت های تولید شده به کمک اچ میکا یا پلاستیک و تمپلت های تهیه شده به کمک آندایز آلومینیوم استفاده می شود. مزایای استفاده از اکسید آلومینیوم نانومتخلخل به عنوان تمپلت جهت تولید نانوسیم ها نسبت به سایر روش ها، شامل نظم بالای تخلخل ها، هم راستا بودن تخلخل ها، قابل کنترل بودن نسبت

طول به قطر و چگالی بالای تخلخل است. میزان نظم و ابعاد نانوسیم های تولید شده با استفاده از این دسته از تمپلت ها با شرایط اولیه فرایند آندایز تعیین و کنترل می شود.

جهت پر کردن تخلخل های لایه اکسید آندی متخلخل، یا به عبارت دیگر ایجاد نانوسیم ها درون تمپلت، روش های متعددی از جمله تزریق فشاری [۵]، رسوب دهی الکتریکی [۶]، رسوب دهی الکتروفوریتیک [۷] و رسوب از فاز بخار [۸] به کار گرفته شده است. بسته به نوع نانو ساختار، تمپلت مورد استفاده و خصوصیات مورد نظر، روش مناسب برای سنتز این قبیل ساختارها تعیین می شود. در هر مورد ساختار و خصوصیات ساختاری آرایه های ایجاد شده متفاوت از آرایه های مشابه رشد یافته با دیگر تکنیک ها است.

در دهه های اخیر استفاده از مواد فریتی در وسایل گوناگونی مانند مایکروویو و حافظه های مغناطیسی و مگنتو اپتیکی مورد توجه قرار گرفته است. فریت باریم و استرانسیوم انواعی از هگزافریت نوع M هستند که به علت پایداری شیمیایی، مغناطش اشباع بالا، ناهمسانگردی محوری زیاد، دمای کوری بالا، پایداری شیمیایی و مقاومت خوردگی بسیار عالی، و مقاومت ویژه الکتریکی بالا از خواص مغناطیسی و مگنتو اپتیکی خوبی برخوردار هستند. این مواد برای استفاده های گوناگونی از جمله ساخت آهنرباهای دائم، قطعات مایکروویو و محیط های ضبط مغناطیسی با چگالی بالا به کار می رود. علی رغم گستردگی کاربردها، مطالعات کتابخانه ای در مورد نانوسیم های مغناطیسی نشان داد اگر چه فریت های نرم مانند CoFe_2O_4 ، ZnFe_2O_4 و MnFe_2O_4 [۹-۱۲] درون تمپلت آلومینایی تهیه شده اند، در مورد نانو ساختارهای یک بعدی فریت های سخت اطلاعات بسیار محدودی موجود است. در این تحقیق، ابتدا تمپلت متخلخل منظم با استفاده از فرایند آندایز آلومینیوم تهیه شد. پس از دستیابی به تمپلت منظم با قطر حفره و طول دلخواه در راستای سنتز نانوسیم های فریت استرانسیوم؛ از آنجا که فریت استرانسیوم

رسانایی الکتریکی کافی ندارد، از روشی بر پایه سل-ژل استفاده شد. پس از بهینه‌سازی تمپلت براساس شرایط آندایزینگ شامل دما، زمان و ولتاژ فرایند و دستیابی به نانوسیم‌های یکنواخت و منظم، خواص مغناطیسی آنها مورد بررسی قرار گرفت. نانوپودرهای فریت استرانسیوم نیز با استفاده از سل-ژل سنتز و خواص مغناطیسی آنها ارزیابی شد. این فریت دارای خواص مغناطیسی جذب مایکروویو خوبی است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- ساخت تمپلت

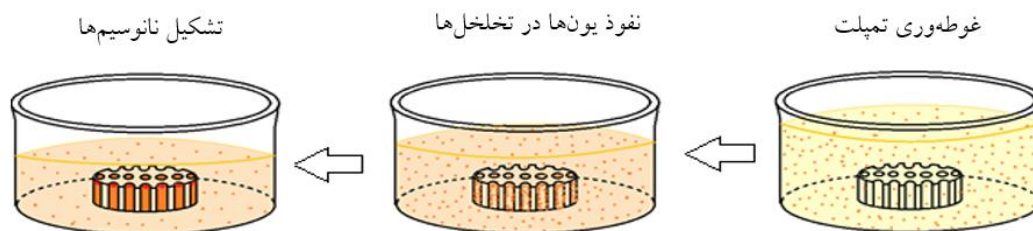
برای ساخت تمپلت آلومینایی از ورق آلومینیوم شرکت مرک با ضخامت ۰/۳ میلی‌متر و خلوص ۹۹/۹۲ (کد ۱۰۱۰۵۷) استفاده شد. ورق‌های آلومینیوم در ابتدا جهت رسیدن به حداکثر نظم در تمپلت تولید شده تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. عملیات حرارتی عبارت از آنیل ورق‌های اولیه در اتمسفر غیراکسیدی نیتروژن بود که منجر به بزرگ‌تر شدن دانه‌های ورق و در نتیجه گسترش ناحیه با نظم بالا می‌شود. عملیات حرارتی در کوره الکتریکی لوله‌ای انجام شد و نمونه‌ها در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت چهار ساعت آنیل شدند. آماده‌سازی اولیه ورق آلومینیوم شامل چربی‌زدایی و پولیش سطح است و هدف از انجام این مراحل دستیابی به نظم بالاتر تخلخل‌ها در تمپلت حاصل از آندایز است. چربی‌زدایی سطح آلومینیوم به وسیله استون و در اولتراسونیک در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. آندایز نسبت به ناهمواری سطح حساس است و هر چه سطح هموارتر و یکنواخت‌تر باشد، حفره‌های ایجاد شده منظم‌تر خواهند بود، لذا در ابتدا شرایط بهینه الکتروپولیش جهت رسیدن به بالاترین یکنواختی سطح تعیین شد. محلول پرکلریک‌اسید و اتانول به نسبت ۵:۱ با توجه به مطالعات انجام گرفته به عنوان محلول الکتروپولیش انتخاب شد [۱۳]. با تغییر ولتاژ از ۲ تا ۲۰ ولت اختلاف پتانسیل بهینه تعیین شد و پس از آن با تغییر زمان فرایند از دو تا هفت دقیقه اثر این پارامتر در به دست آمدن

سطح آینه‌ای بررسی شد و در نهایت شرایط بهینه جهت رسیدن به سطح آینه‌ای ورق آلومینیومی تعیین شد.

در این پژوهش آندایز دو مرحله‌ای جهت دستیابی به تمپلت منظم به کار گرفته شد. آندایز دو مرحله‌ای به منظور بهبود نظم تخلخل‌ها در سطح مورد استفاده قرار گرفت. پس از آماده‌سازی اولیه سطح، آندایز مرحله اول ورق انجام شد. شرایط بهینه مورد استفاده جهت آندایز، پس از انجام آزمون‌های مقدماتی و بررسی ساختاری الکترولیت، اگزالیک اسید ۳/۰ مولار، ولتاژ ثابت ۴۰ ولت، دمای چهار درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۲ ساعت انتخاب شد. پس از انجام مرحله اول آندایز، لایه اکسید تشکیل شده بر سطح آلومینیوم حذف شد، این امر توسط اچ شیمیایی در محلول متشکل از فسفریک اسید شش درصد وزنی و کرومیک اسید ۱/۸ درصد وزنی انجام شد. در این مرحله آرایش کف تخلخل‌ها به آلومینیوم زیرلایه منتقل شد و به این ترتیب بستری از آلومینیوم با تخلخل‌های کم عمق (حدود ۱۰-۲۰ نانومتر) به وجود آمد که به عنوان لایه مناسب جهت آندایز مرحله دوم به کار رفت. پس از شستشوی نمونه قبلی، آندایز مرحله دوم انجام شد. با تکرار آندایز تحت شرایط مشابه مرحله اول، تخلخل‌ها از مکان‌هایی از پیش تعیین شده شروع به رشد نموده و در نتیجه حوزه‌هایی وسیع با تخلخل‌هایی منظم به دست آمد. شرایط آندایز مرحله دوم کاملاً مطابق شرایط مرحله اول بود، با این تفاوت که زمان آندایز با توجه به ضخامت تمپلت مورد نیاز محاسبه شد. زمان آندایز مرحله اول در میزان نظم حفره‌های ایجاد شده تأثیر زیادی دارد. زمان مناسب برای مرحله دوم آندایز با توجه به ضخامت تمپلت انتخاب شد. پس از انجام فرایند آندایز، به منظور آماده‌سازی تمپلت آلومینیوم اکسید، برای رسوب‌دهی نانوسیم‌ها لازم است که پایه آلومینیومی حذف شود. برای این منظور نمونه‌های آندایز شده به طور کامل در محلول CuCl_2 قرار داده شد تا لایه آلومینیومی کاملاً اچ شود.

۲-۲- رشد نانو ساختارها

جهت غوطه‌وری تمپلت‌ها ابتدا محلول مناسب با توجه به



شکل ۱- طرح‌واره روش غوطه‌وری مورد استفاده در این پژوهش

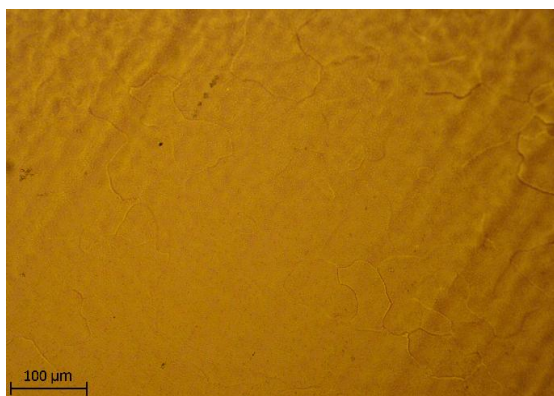
سانتی‌گراد کلسینه شدند. نرخ تغییرات دما با توجه به بررسی‌های انجام شده حدود ۳ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه انتخاب شد تا از خم شدن و ترک خوردن نمونه‌ها جلوگیری شود. پس از آنیل در دمای مورد نظر، نمونه‌ها به آرامی تا دمای محیط، درون کوره خنک شدند.

به منظور مقایسه خواص نانو پودرها با نانوسیم‌ها، از محلول‌هایی مشابه با محلول سل آماده شده برای سنتز نانوپودرها استفاده شد. در این مورد مرحله ژل شدن درون بشر روی هات پلیت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد و پس از آن ژل به آون منتقل شد و یک ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. سپس جهت کلسینه کردن، پودرها درون هاون خرد شدند و درون کوره قرار گرفتند. دمای کلسینه شدن پودرها ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان یک ساعت در نظر گرفته شد.

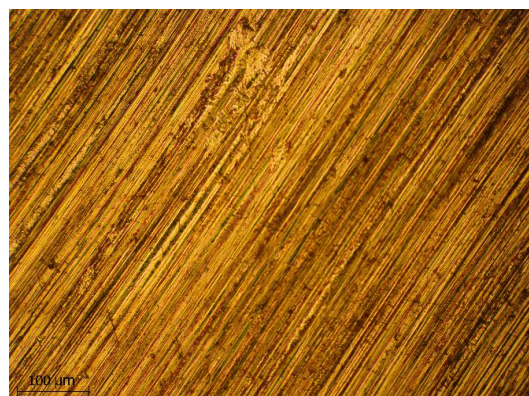
۲-۳- مشخصه‌یابی نانو ساختارها

در ابتدا بررسی‌های میکروسکوپی نوری بر سطح ورق‌ها قبل و بعد از آماده‌سازی اولیه سطوح جهت تعیین شرایط بهینه الکتروپولیش انجام شد. مورفولوژی و ضخامت پوشش‌های آندایز یک مرحله‌ای و دو مرحله‌ای توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۱ (FE-SEM) مدل ۱۵۳۰ LEO انجام شد، دستگاه فوق مجهز به تجهیزات آزمون طیف‌سنجی^۲ (EDS) بود. جهت بررسی سطح تمپلت‌ها، از آنجا که آلومینا نارسا است، لایه‌ای ۵ تا ۱۰ نانومتری از طلا روی سطح نمونه‌ها پوشش داده شد. پس از سنتز نانوپودرها و نانوسیم‌های فریت استرانسیوم، نمونه‌های مورد نظر تحت مشخصه‌یابی

محلول مورد استفاده در روش سل-ژل انتخاب و ساخته شد. برای تهیه محلول ابتدا نیترات‌های آهن و استرانسیوم با نسبت‌های مولی مناسب در آب مقطر حل شدند. محلول نیترات آهن به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد توسط همزن مغناطیسی هم‌زده شد و سپس نیترات استرانسیوم به محلول اولیه اضافه شد. پس از حل شدن کامل نیترات‌ها، دمای محلول به ۸۰ درجه سانتی‌گراد رسانده شد و سیتریک اسید که نقش کمپلکس‌ساز را دارد، به محلول اضافه شد. بعد از حدود یک ساعت باقی ماندن محلول در این دما، شاخه‌های کربوکسی (COO) سیتریک اسید با کاتیون‌های فلزی اتصال برقرار کرده و با بستن پیوندهای باز کاتیون‌های فلزی از رشد و تجمع ذرات جلوگیری می‌کند. محلول اسیدی حاوی پیش ماده‌ها تا دمای اتاق سرد شد و سپس زیر هود محلول آمونیاک قطره قطره تا رسیدن به pH هفت اضافه گردید. پس از رسیدن به pH خنثی، دمای محلول تا حدود ۸۰ درجه سانتی‌گراد بالا برده شد. سپس به منظور رسیدن به نانوسیم‌های یکنواخت، تمپلت درون محلول سل غوطه‌ور شد تا مرحله ژل شدن درون تخلخل‌ها انجام گیرد. این مرحله در آون ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت انجام شد. با قرار گرفتن نمونه در این شرایط، یون‌ها از محلول وارد تخلخل‌ها شده و نانوسیم‌ها ایجاد شدند. شکل (۱) مراحل کلی تشکیل نانوسیم‌ها را به روش مذکور نشان می‌دهد. شایان ذکر است که در این روش پس از ایجاد نانوسیم‌ها، روی سطح تمپلت نیز مقداری از ژل ایجاد شده باقی می‌ماند که قبل از خشک شدن باید تمیز شود. پس از ایجاد نانوسیم‌ها، نمونه‌ها در کوره الکتریکی به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۶۵۰ درجه



(ب)



(الف)

شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی نوری از سطح ورق آلومینیوم: (الف) قبل و (ب) بعد از آماده‌سازی اولیه سطح

نی مخصوص قرار گرفت و سپس درون SQUID قرار داده شدند. در این اندازه‌گیری یک‌بار نمونه به‌گونه‌ای در دستگاه قرار گرفت که محور نانوسیم‌ها موازی با میدان و بار دیگر به‌صورت عمودی باشد. منحنی M-T نمونه‌ها نیز ترسیم شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ساخت تمپلت منظم

در فرایند الکتروپولیش، اعمال ولتاژهای پایین (۲-۶ ولت) حتی در زمان‌های بالا موجب خوردگی غیریکنواخت و ناقص سطح آلومینیوم شد. ولتاژهای بالاتر از ۱۲ ولت نیز منجر به خوردگی شدید و غیریکنواخت سطح شد. بهترین سطح آینه‌ای در این مرحله در ولتاژ ۱۲ ولت و زمان سه دقیقه به‌دست آمد. تصاویر میکروسکوپی نوری از سطح آلومینیوم، قبل و بعد از چربی‌زدایی و الکتروپولیش در شکل (۲) نشان داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ناهمواری‌ها و پستی و بلندی‌های سطح پس از الکتروپولیش به شدت کاهش یافته است. در جدول (۱) شرایط بهینه الکتروپولیش نمونه‌ها نشان داده شده است. شرایط سطحی آلومینیوم اثر به‌سزایی در میزان نظم آلومینیوم اکسید نانو متخلخل دارد. روی سطح آلومینیوم پولیش نشده، یک لایه اکسید طبیعی وجود دارد که نقش لایه سدی را برای تشکیل اولیه حفره‌ها بازی می‌کند و بر نظم حفرات تأثیر می‌گذارد. علاوه بر این، ناهمواری‌های

جدول ۱- شرایط بهینه الکتروپولیش

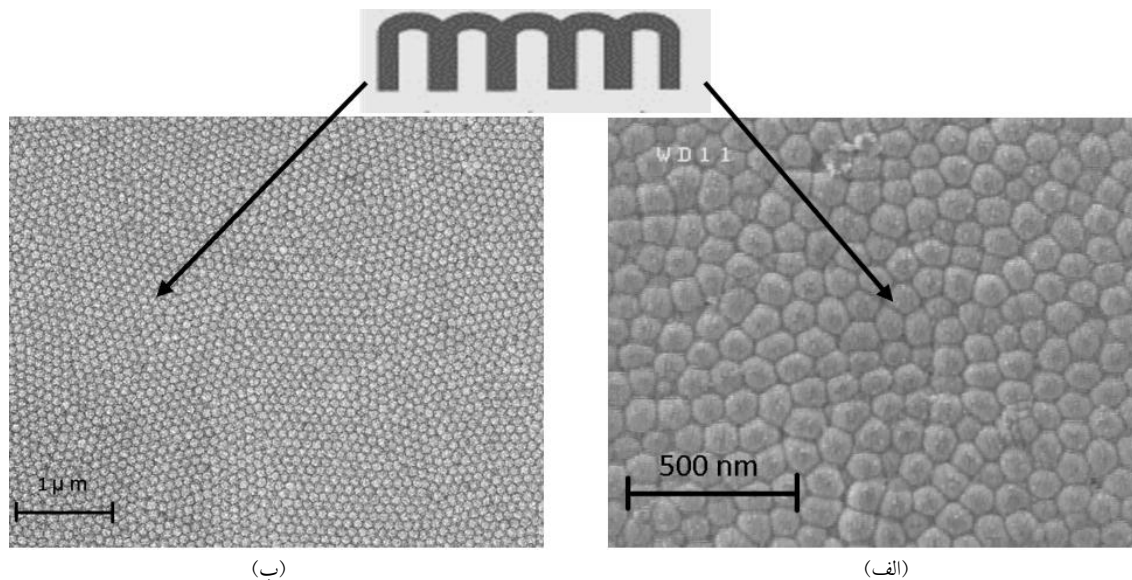
پارامتر	مقدار
محلول الکتروپولیش	اتانول: پرکلریک اسید (۱:۵)
زمان فرایند	۳ دقیقه
اختلاف پتانسیل	۱۲ ولت

ساختاری و فازی قرار گرفتند. آزمایش‌های پراش پرتو ایکس^۳ (XRD) با دستگاه پراش سنج Philips مدل XPERT انجام شد. در تمام آزمایش‌ها از پرتو تک موج $\text{Cu K}\alpha$ با طول موج ۱/۵۴۲ آنگستروم بهره گرفته شد. نانوسیم‌ها با کمک محلول اچ مناسب از تمپلت جدا شدند و پس از شستشو به‌صورت محلول در اتانول نگهداری شدند.

۴-۲- آزمون‌های مغناطیسی

با استفاده از دستگاه مغناطومتر ارتعاشی، منحنی مغناطش نمونه‌های پودری رسم شد. به این منظور از هرکدام از پودرها مقدار سه گرم درون محفظه مخصوص اندازه‌گیری قرار داده شد و درون دستگاه قرار گرفت. منحنی‌های M-T نمونه‌ها نیز با اعمال میدان بالا رسم شدند.

به‌منظور مطالعه رفتار مغناطیسی نانوسیم‌های فریت استرانسیوم، از دستگاه تداخل سنج کوانتومی ابرسانایی^۴ (SQUID) استفاده شد. نانوسیم‌های آماده‌شده درون تمپلت روی زیر لایه آلومینیایی به اندازه ۳×۳ میلی‌متر چسبانده شد و درون



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی از سطح پشتی تمپلت پس از اچ لایه آلومینیومی:
الف) با آندایز مرحله اول ۲ ساعت و ب) با آندایز مرحله اول ۱۲ ساعت

جدول ۲- شرایط بهینه فرایند آندایزینگ جهت تهیه تمپلت کاملاً منظم

پارامتر	مقدار
الکترولیت	اگزالیک اسید (۳/۵ مولار)
زمان آندایز مرحله اول	۱۲ ساعت
اختلاف پتانسیل	۴۰ ولت
دما	۴ درجه سانتی‌گراد

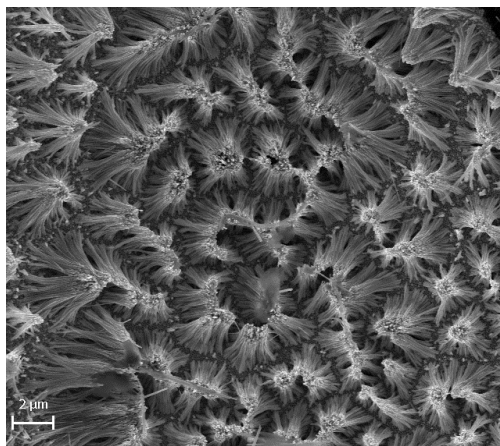
به‌طور کامل از بین رفته است و لایه حائل موجود در انتهای حفرات مشخص است. با توجه به روش به‌کار رفته در تهیه نانوسیم‌ها (برخلاف روش الکتریکی) حذف لایه حائل ضروری نیست.

۳-۲- سنتز نانوساختارها

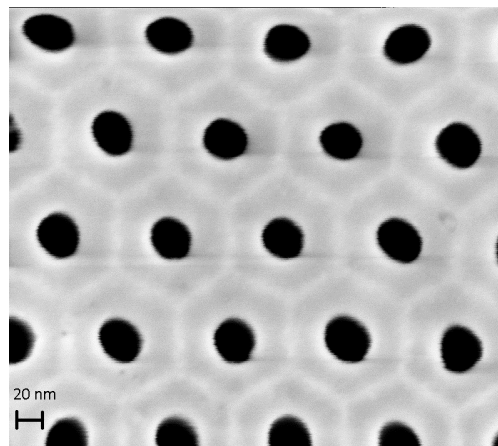
شکل (۴-الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی از تمپلت منظم تهیه شده را نشان می‌دهد، حفرات کاملاً منظم در این شکل مشخص هستند، قطر حفرات در این تمپلت بدون در نظر گرفتن لایه طلا 3 ± 30 نانومتر محاسبه شد. شکل (۴-ب) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی از

میکروسکوپی سطح که ناشی از نورد ورق است نیز می‌تواند نظم حفرات ایجاد شده را کاهش دهد [۱۴].

شکل (۳-الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی از سطح پشتی آندایز دو مرحله‌ای (پس از اچ آلومینیوم) را نشان می‌دهد (در این نمونه آندایز اولیه به مدت دو ساعت انجام شده است). همان‌طور که مشاهده می‌شود آرایش حفره‌ها کاملاً منظم نیست. با افزایش زمان آندایز مرحله اول به ۱۲ ساعت نانوحفره‌هایی بسیار منظم حاصل شد. سطح پشتی تمپلت متخلخل منظم در شکل (۳-ب) نشان داده شده است، ناحیه منظم در منطقه وسیعی از سطح مشاهده شد. شرایط بهینه برای ایجاد تمپلت منظم در جدول (۲) بیان شده است. در هر دو نمونه، آلومینیوم

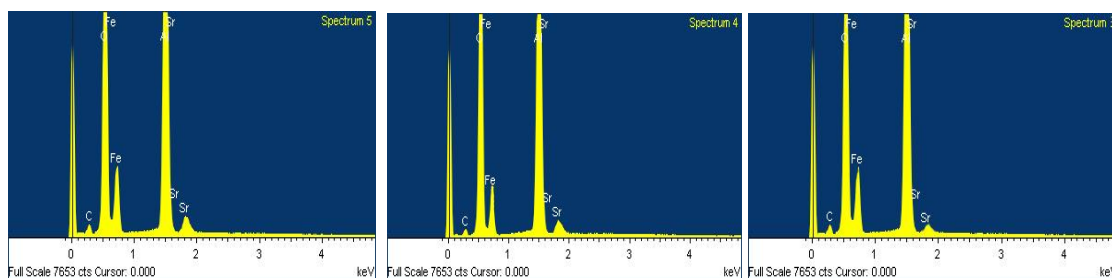


(ب)



(الف)

شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی: الف) سطح تمپلت منظم و ب) نانوسیم‌های ایجاد شده به روش غوطه‌وری، پس از اچ قسمتی از تمپلت

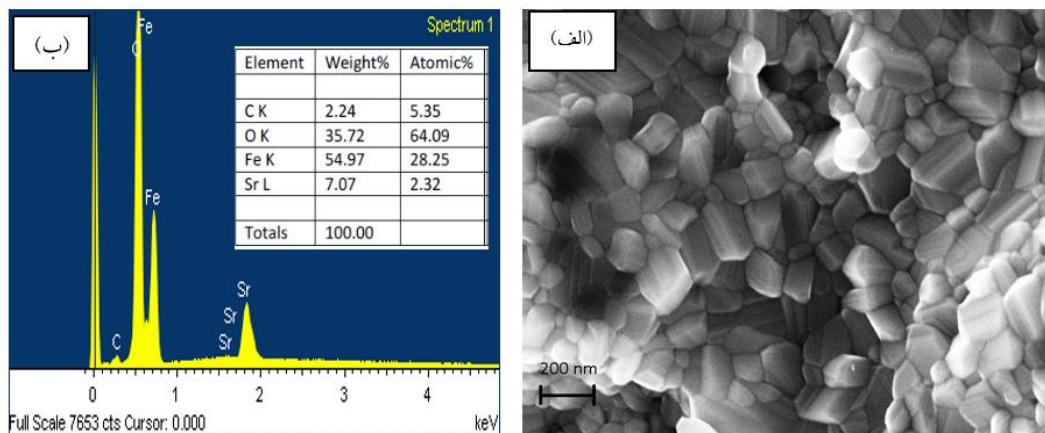


شکل ۵- طیف‌های آزمون طیف‌سنجی توزیع انرژی نانوسیم‌ها با نسبت Fe/S متفاوت درون تمپلت (پس از اچ مقداری از تمپلت)

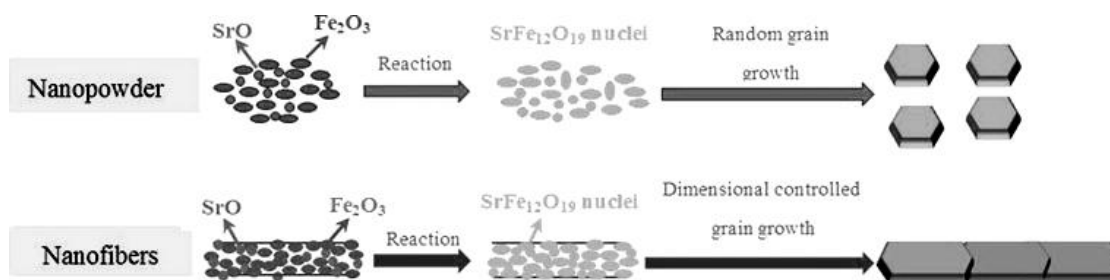
(۵) نشان داده شده است. وجود آلومینیوم در آنالیز به دلیل وجود تمپلت آلومینایی است. وجود عناصر Fe و Sr ناشی از فریت استرانسیوم است در حالی که عنصر O از تمپلت، فریت استرانسیوم و محیط به دست آمده است. با توجه به نتایج آزمون طیف‌سنجی مشاهده می‌شود در نمونه دوم نسبت اتمی Fe/Sr به مقدار استوکیومتری آن در ترکیب $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ نزدیک‌تر است، درحالی‌که در این نمونه در مواد اولیه نسبت ۱۱ در نظر گرفته شده بود. به دلیل انحلال‌پذیری کمتر نیترات استرانسیوم نسبت به نیترات آهن و به دنبال آن حضور کمتر یون‌های استرانسیوم در واکنش، در نمونه‌ای که با نسبت آهن به استرانسیوم ۱۲ در مواد اولیه تهیه شده بود، مقدار بیشتری یون Fe در ساختار نهایی مشاهده می‌شود. شکل (۶) ریزساختار میکروسکوپی الکترونی

نانوسیم‌های ایجاد شده به این روش را، پس از اچ قسمتی از تمپلت، نشان می‌دهد؛ نانوسیم‌ها در منطقه وسیعی از تمپلت تشکیل شده‌اند. جهت بررسی خواص مغناطیسی نیاز به تولید نانوسیم‌هایی یکنواخت با قطر و طول مشخص است. در روش غوطه‌وری کاتیون‌ها زمان کافی برای انتقال از محلول به حفره‌ها را دارند؛ مرحله ژل شدن به آرامی در تمپلت انجام شده و در نهایت نانوسیم‌هایی یکنواخت تشکیل شد. بررسی ساختاری با FESEM نشان داد در روش غوطه‌وری نانوسیم‌های یکنواخت در تمام تخلخل‌ها و در منطقه وسیعی در تمپلت تشکیل شده‌اند. با تغییر نسبت Fe/Sr در مورفولوژی نانوسیم‌ها تغییری ایجاد نشد.

طیف‌های آزمون طیف‌سنجی نانوسیم‌ها با نسبت Fe/Sr متفاوت درون تمپلت (پس از اچ مقداری از تمپلت) در شکل



شکل ۶- الف) ریز ساختار میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی نانوپودرهای فریت استرانسیوم و
ب) طیف آزمون طیفسنجی توزیع انرژی نانوپودرها



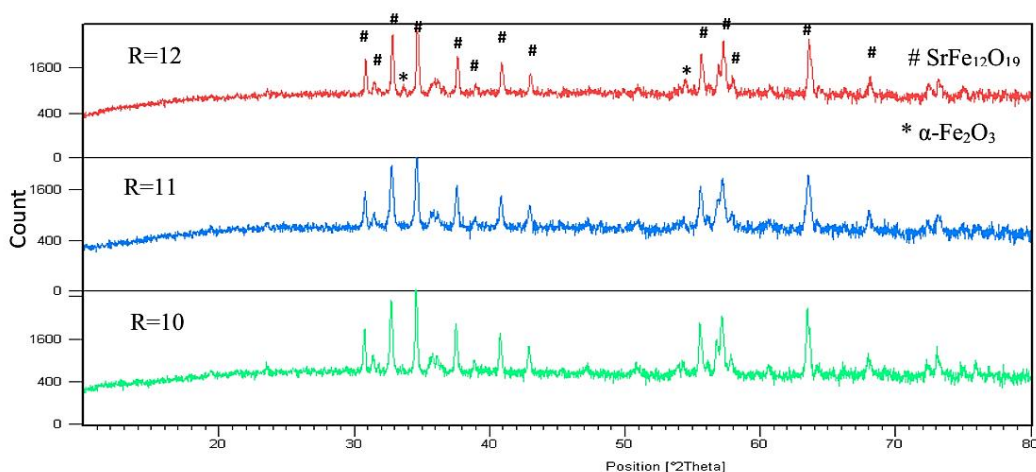
شکل ۷- نمایش مکانیزم رشد نانوذرات و نانوسیم‌های فریت استرانسیوم [۱۵]

یکنواخت از واکنش آهن اکسید و استرانسیوم اکسید که از تجزیه ژل در دماهای پایین رخ داده است، به وجود می‌آیند و سپس در مرحله کریستالی شدن ذرات فریت استرانسیوم تشکیل می‌شوند. در مورد نانو پودرها ذرات به صورت تصادفی رشد می‌کنند و به شکل صفحات کریستالی هگزاگونال که مشخصه کریستالی هگزا فریت‌های نوع M هستند درمی‌آیند. در مقایسه با نانوپودرها، در نانوسیم‌ها رشد صفحات توسط مرزهای تمپلت محدود شده است و بنابراین ساختار هگزاگونالی در نانوسیم‌ها شکل نگرفته است. شکل (۷) مراحل پیشنهادی رشد نانوذرات و نانوسیم‌های هگزا فریت‌ها را نشان می‌دهد [۱۵].

در شکل (۸) الگوهای پراش نانوسیم‌ها ارائه شده است؛ خطوط پراش پرتو ایکس، بلوری شدن فریت استرانسیوم را نشان می‌دهد. در الگوی مربوط به نمونه با نسبت ۱۲، علاوه بر

رویشی نشر میدانی نانوپودرهای فریت استرانسیوم به ازای مقدار $Fe/Sr=11$ را به همراه آزمون طیفسنجی توزیع انرژی نشان می‌دهد. این نمونه در دمای $900^\circ C$ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت کلسینه شده است. مورفولوژی اکثر ذرات به صورت هگزاگونال و اندازه ذرات فریت استرانسیوم بین 50 تا 200 نانومتر اندازه‌گیری شد. ذرات به صورت آگلومره ظاهر شده‌اند که ناشی از طبیعت مغناطیسی آنهاست. نتیجه آزمون طیفسنجی توزیع انرژی در این نمونه نشان‌دهنده حضور عناصر آهن، استرانسیوم و اکسیژن است. پیک اکسیژن مربوط به فریت آهن و اکسیژن موجود در محیط است. نسبت Fe/Sr در نتایج آزمون طیفسنجی توزیع انرژی به مقدار استوکیومتری ۱۲ نزدیک است.

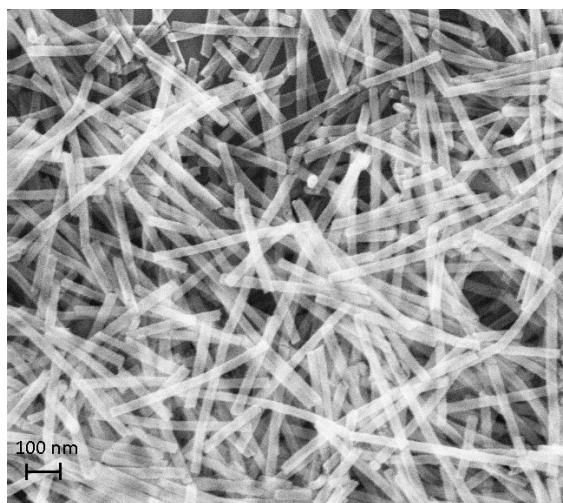
در مرحله اولیه تشکیل نانوسیم‌ها، هسته‌های فریتی



شکل ۸- الگوهای پراش پرتو ایکس نانوسیم‌های ایجاد شده در تمپلت پس از ۳۰ دقیقه آنیل در ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد با نسبت Fe/Sr متفاوت (۱۰، ۱۱ و ۱۲)

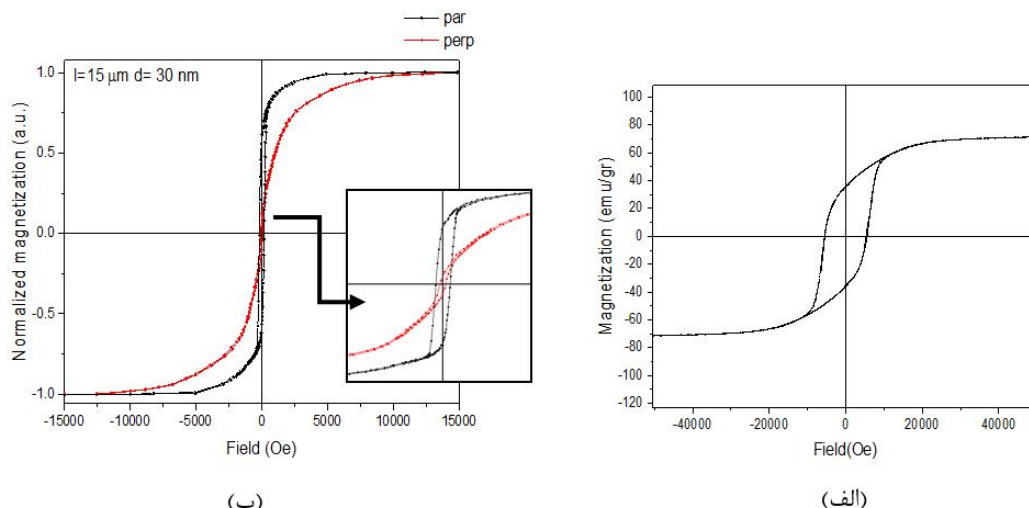
نسبت استوکیومتری در ترکیب نهایی به دست آید. این نسبت به روش سنتز و پارامترهای فرایند بستگی دارد. نتایج نشان می‌دهند که در این روش نسبت ۱۱ برای نانوسیم‌ها و نانوپودرها میزان مناسبی است.

برای جداسازی نانوسیم‌ها از تمپلت از محلول NaOH مولار در دمای محیط به مدت دو ساعت جهت از بین بردن کامل تمپلت استفاده شد. در کاربرد نانوسیم‌ها در لوازم الکترونیکی نانو مقیاس یا برخی کاربردهای دیگر لازم است نانوسیم‌ها از تمپلت آلوده جدا شوند. همچنین جدا نمودن نانوسیم‌ها از تمپلت جهت بررسی‌های بهتر میکروسکوپی ضرورت دارد. در کاربرد نانوسیم‌های فریتی به عنوان جاذب‌های امواج مایکروویو به جدا کردن نانوسیم‌ها از تمپلت نیازی نیست زیرا وجود ماده دی‌الکتریک Al_2O_3 در جذب موج نقش مؤثری دارد [۱۶]. تصاویر میکروسکوپی الکترونی از نانوسیم‌ها و نانولوله‌های جدا شده از تمپلت به قطر حفره ۳۰ نانومتر در شکل (۹) نشان داده شده است. نانوسیم‌های صاف و یکنواخت با طول ویژه (نسبت طول به قطر) بالا در این شکل کاملاً مشخص است؛ در این روش نانوسیم‌هایی با سطح صاف و کاملاً یکنواخت تشکیل شده است، قطر نانوسیم‌ها در تصویر فوق حدود ۳۰ نانومتر تخمین زده شد که مطابق با تمپلت استفاده شده است.



شکل ۹- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی نانوسیم‌های فریت استرانسیوم پس از جدا شدن از تمپلت

پیک‌های فریت استرانسیوم، پیک‌های اضافی در زوایای (۲θ) برابر با ۳۳/۴۸ و ۴۹/۶۵ درجه وجود دارند که مربوط به حضور فاز ناخالصی Fe_2O_3 می‌باشد. شیب الگوهای پراش ناشی از پس زمینه دستگاه است که در تمامی اندازه‌گیری‌ها مشاهده شد. علت تشکیل فاز اضافی آهن اکسید کمتر بودن قابلیت حل شدن نیترات استرانسیوم در آب نسبت به نیترات آهن است، لذا باید نسبت اولیه Fe/Sr در مواد اولیه کمی کمتر انتخاب شود تا



شکل ۱۰- حلقه پسماند مغناطیسی: الف) نانوپودرهای فریت استرانسیوم و ب) نانوسیم‌های فریت استرانسیوم اندازه‌گیری شده با اعمال میدان مغناطیسی عمود و موازی با محور نانوسیم‌ها

۳-۳- بررسی خواص مغناطیسی

در شکل (الف-۱۰) حلقه پسماند نانوپودرهای فریت استرانسیوم تولید شده به‌روش سل-ژل و کلسینه شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان داده شده است، نسبت Fe/Sr در مواد اولیه این فریت برابر ۱۱ انتخاب شده بود. همان‌طور که مشخص است، حلقه پسماند شکل مربعی فریت سخت را به‌خوبی نشان می‌دهد و نسبت M_r/M_s برابر با ۰/۵ و نیروی وادارندگی برابر ۵۵۰۰ Oe است.

جهت بررسی ناهمسانگردی نمونه‌ها، حلقه‌های پسماند نمونه‌ها در دو راستای عمود و موازی با محور نانوسیم‌ها اندازه‌گیری شد. نمودارهای به‌نچار شده برای نمونه با نسبت Fe/Sr برابر با ۱۱ و کلسینه شده در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد در شکل (ب-۱۰) نشان داده شده است. نسبت M_r/M_s برای این نمونه در راستای موازی با محور نانوسیم‌ها برابر با ۰/۵۷ است. مقایسه دو منحنی این شکل وجود ناهمسانگردی موازی را نشان می‌دهد؛ در حالت موازی نمودار در میدان‌های پایین‌تری به اشباع رسیده است. در حالت کلی ناهمسانگردی آرایه‌ای از نانوسیم‌ها توسط چهار سهم مشخص می‌شود [۱۷]:

- ۱- ناهمسانگردی شکل که ناشی از شکل نانوسیم‌هاست و تلاش

بر هم‌راستا کردن محور آسان مغناطیسی با محور نانوسیم دارد.

- ۲- جفت شدگی مگنتواستاتیک میان نانوسیم‌ها که تمایل دارد جهت آسان مغناطیسی را در راستای عمود بر محور نانوسیم‌ها بچرخاند.
- ۳- میدان ناهمسانگردی کریستالی.
- ۴- ناهمسانگردی مغناطیسی که ناشی از تنش بین نانوسیم‌ها و تمپلت است.

برای آرایه دو بعدی، میدان دو قطبی کل که به یک سیم اعمال می‌شود، مجموع میدان‌های سایر سیم‌هاست و هنگامی که تمام گشتاورها موازی سیم‌ها باشند از رابطه (۱) به‌دست می‌آید [۱۸]:

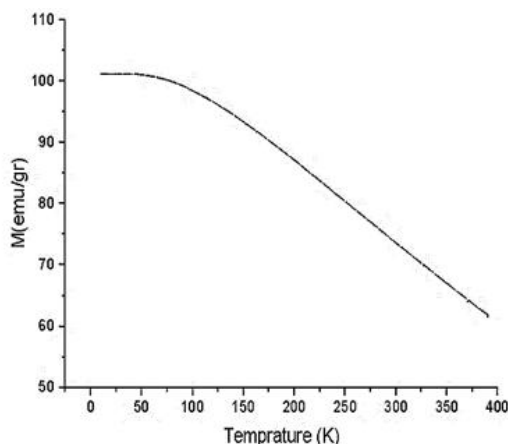
$$H_e = -\frac{4}{3}\pi M_s r^2 L / D^3 \quad (1)$$

در این رابطه r شعاع و L طول نانوسیم‌ها و D فاصله میان آنهاست. زمانی که گشتاورهای مغناطیسی عمود بر نانوسیم‌ها هستند، میدان کلی که بر یک سیم اعمال می‌شود (مجموع میدان دو قطبی و وامغناطش) از رابطه (۲) به‌دست می‌آید.

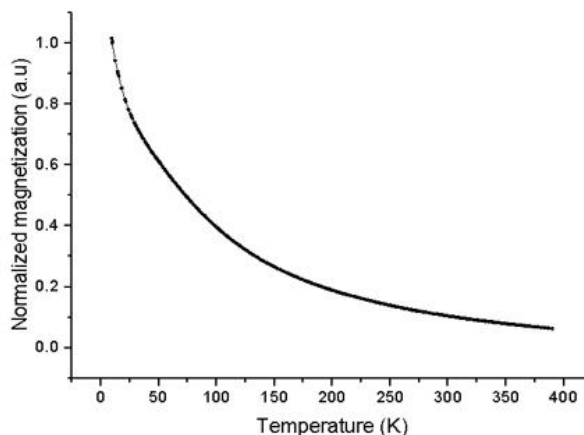
$$H_e = -\frac{2}{3}\pi M_s r^2 L / D^3 + 2\pi M_s \quad (2)$$

میدان ناهمسانگردی کل مؤثر از رابطه (۳) به‌دست می‌آید [۱۹].

$$H_e = 2\pi M_s - \frac{4}{3}\pi M_s r^2 L / D^3 + H_m \quad (3)$$



(ب)



(الف)

شکل ۱۱- منحنی M-T: (الف) نانوپودرها و (ب) نانوسیم های فریت استرانسیوم

یک سطح آینه‌ای مناسب اندازه منظم می‌شود. اندازه دو مرحله‌ای در اسید اگزالیک در دمای چهار درجه سانتی‌گراد و ولتاژ ۴۰ ولت با اندازه مرحله اول ۱۲ ساعت، تمپلت‌های آلومینایی کاملاً منظمی ایجاد نمود. سپس با استفاده از روش غوطه‌وری نانوسیم‌های منظم و یکنواخت فریت استرانسیوم درون تمپلت سنتز شدند. روش مذکور که بر پایه فرایند سل-ژل است، روشی کم‌هزینه و ساده برای تولید نانوساختارها می‌باشد. بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی تشکیل نانوسیم‌های یکنواخت در تمام تخلخل‌ها و در منطقه وسیعی از تمپلت را نشان داد و آزمون طیف‌سنجی توزیع انرژی وجود عناصر مورد نظر در نانوسیم‌ها و نانوپودرهای فریت استرانسیوم را تأیید نمود. الگوهای پراش پرتو ایکس نانوسیم‌های فریت استرانسیوم نشان داد فاز مگنتوپلمییت به‌خوبی تشکیل شده است. اندازه‌گیری‌های مغناطیسی نشان داد که وادارندگی نانوسیم‌ها بسیار کمتر از نانوپودرها است. نانوسیم‌هایی با قطر ۳۰ نانومتر و فاصله ۱۰۵ نانومتر، دارای طول ۱۵ میکرون، به‌دلیل ناهمسانگردی شکل، ناهمسانگردی موازی با محور نانوسیم از خود نشان دادند.

رابطه (۳) پیش‌بینی می‌کند که برهم‌کنش میان نانوسیم‌ها به‌شدت وادارندگی را کاهش می‌دهد، این امر می‌تواند دلیل وادارندگی کوچک نانوسیم‌ها باشد. با توجه به ناهمسانگردی شکل مشخص است ناهمسانگردی در راستای موازی محور نانوسیم‌ها است. در نانوسیم‌های مغناطیسی علاوه بر ناهمسانگردی شکل، برهم‌کنش دوقطبی میان نانوسیم‌ها می‌تواند بر خواص مغناطیسی مشاهده شده اثر گذارد [۲۰]. این امر موجب می‌شود که در نانوسیم‌های بلند برهم‌کنش دوقطبی بر ناهمسانگردی شکل، میدان وادارندگی را به‌شدت کاهش دهد. رقابت بین این دو نوع ناهمسانگردی توسط قطر و طول نانوسیم‌ها کنترل می‌شود. جهت بررسی برهم‌کنش نانوسیم‌ها، منحنی M-T نمونه‌های پودری و نانوسیم‌ها با اعمال میدان ۳ T رسم شدند. این دو منحنی در شکل (۱۱) نشان داده شده است. شکل متفاوت و غیرطبیعی منحنی مغناطش در نانوسیم‌ها نشان‌دهنده برهم‌کنش شدید میان آرایه‌ها است.

۴- نتیجه‌گیری

الکتروپولیش ورق‌های آلومینیوم در محلول اتانول: اسید پرکلریک (۱:۵) تحت ولتاژ ۱۲ ولت و زمان سه دقیقه منجر به از بین رفتن ناهمواری‌های میکروسکوپی سطح و ایجاد

1. FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscope
2. EDS: Energy-dispersive X-ray spectroscopy
3. XRD: X-ray diffraction
4. SQUID: superconducting quantum interference device

مراجع

1. Choi, Y. K., Zhu, J., and Grunes, J., "Fabrication of Sub-10-nm Silicon Nanowire Arrays by Size Reduction Lithography", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 107, No. 15, pp. 3340-3343, 2003.
2. Harmand, J., Patriarche, G., and Péré-Laperne, N., "Analysis of Vapor-Liquid-Solid Mechanism in Au-Assisted GaAs Nanowire Growth", *Applied Physics Letters*, Vol. 87, No. 20, pp. 203101-203103, 2005.
3. Kong, J., Cassell, A. M., and Dai, H., "Chemical Vapor Deposition of Methane for Single-Walled Carbon Nanotubes", *Chemical Physics Letters*, Vol. 292, No. 4, pp. 567-574, 1998.
4. Cao, G., and Liu, D., "Template-Based Synthesis of Nanorod, Nanowire, and Nanotube Arrays", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 136, No. 1-2, pp. 45-64, 2008.
5. Shankar, K. S., and Raychaudhuri, A. K., "Fabrication of Nanowires of Multicomponent Oxides: Review of Recent Advances", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 25, No. 5-8, pp. 738-751, 2005.
6. Arif, M., Heo, K., and Lee, B. Y., "Metallic Nanowire-Graphene Hybrid Nanostructures for Highly Flexible Field Emission Devices", *Nanotechnology*, Vol. 22, No. 35, p. 355709, 2011.
7. Lin, Y., Wu, G., and Yuan, X., "Fabrication and Optical Properties of TiO₂ Nanowire Arrays Made by Sol-Gel Electrophoresis Deposition into Anodic Alumina Membranes", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 15, No. 17, p. 2917, 2003.
8. Oates, T. W. H., Keller, A., and Noda, S., "Self-Organized Metallic Nanoparticle and Nanowire Arrays from Ion-Sputtered Silicon Templates", *Applied Physics Letters*, Vol. 93, No. 6, pp. 063106.1-063106.3, 2008.
9. Xu, Y., Xue, D., and Gao, D., "Ordered CoFe₂O₄ Nanowire Arrays with Preferred Crystal Orientation and Magnetic Anisotropy", *Electrochimica Acta*, Vol. 54, No. 24, pp. 5684-5687, 2009.
10. Hua, Z., Chen, R., and Li, C., "CoFe₂O₄ Nanowire Arrays Prepared by Template-Electrodeposition Method and Further Oxidization", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 427, No. 1, pp. 199-203, 2007.
11. Gao, D., Shi, Z., and Xu, Y., "Synthesis, Magnetic Anisotropy and Optical Properties of Preferred Oriented Zinc Ferrite Nanowire Arrays", *Nanoscale Research Letters*, Vol. 5, No. 8, pp. 1289-1294, 2010.
12. Malkinski, L., Lim, J. H., and Chae, W. S., "Fabrication and Magnetic Properties of MnFe₂O₄ Nanowire Arrays", *Electronic Materials Letters*, Vol. 5, No. 2, pp. 87-90, 2009.
13. Furneaux, R., Thompson, G., and Wood, G., "The Application of Ultramicrotomy to the Electronoptical Examination of Surface Films on Aluminium", *Corrosion Science*, Vol. 18, No. 10, pp. 853-881, 1978.
14. Rauf, A., Mehmood, M., Rasheed, M. A., and Aslam, M., "The Effects of Electropolishing on the Nanochannel Ordering of the Porous Anodic Alumina Prepared in Oxalic Acid", *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 13, No. 2, pp. 321-332, 2009.
15. Liu, M., Shen, X., Song, F., and Liu, R., "Effect of Heat Treatment on Particle Growth and Magnetic Properties of Electrospun Sr_{0.8}La_{0.2}Zn_{0.2}Fe_{11.8}O₁₉ Nanofibers", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 59, No. 3, pp. 553-560, 2011.
16. Lax, B., and Button, K. J., *Microwave Ferrites and Ferrimagnetics*, McGraw-Hill, New York, 1962.
17. Pirola, K. R., Silva, E. L., Zanchet, D., Vázquez, M., and Hernández-Vélez, M., "Size Effect and Surface Tension Measurements in Ni and Co Nanowires", *Physical Review B*, Vol. 76, No. 23, p. 233410, 2007.
18. Strijkers, G., Dalderop, J., Broeksteeg, M., Swagten, H., and De Jonge, W., "Structure and Magnetization of Arrays of Electrodeposited Co Wires in Anodic Alumina", *Journal of Applied Physics*, Vol. 86, No. 9, pp. 5141-5145, 1999.
19. Han, G., Zong, B., Luo, P., and Wu, Y., "Angular Dependence of the Coercivity and Remanence of Ferromagnetic Nanowire Arrays", *Journal of Applied Physics*, Vol. 93, No. 11, pp. 9202-9207, 2003.
20. Beck, G., Petrikowski, K., and Khan, H., "Magnetism in Magnetic Nanowire Arrays", *Microstructure Analysis in Materials Science, Freiberg*, pp. 15-17, 2005.