Archive of SID

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح
بهمن‌ماه ۱۳۹۴

انجمن علوم و تکنولوژی سطح ایران

بررسی مقاومت مغناطیسی و نیروی وادارندگی پوشش‌های چند لایه آلیاژی و کامپوزیتی تولید شده به روش‌های الکتروشیمیائی

سحر عصاره [۱]، محمود علی اف خضرائی [۲]، امیررضا رضوانیان [۱]

[۱]. دانشجوی کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت مواد(دانشگاه تربیت مدرس)
[۲]. نویسنده مسئول ،استادیار خوردگی و حفاظت مواد(دانشگاه تربیت مدرس)

چکیده

در این مطالعه سعی بر آن بوده است که خواص مغناطیسی پوشش‌های چندلایه آلیاژی و کامپوزیتی از جمله خواص مقاومت مغناطیسی ، نیروی وادارندگی ، ناهمسانگردی و چگالی شار اشباع بررسی شود و تمرکز ما بر نیروی وادارندگی و مقاومت مغناطیسی بزرگ بوده است چرا که در اکثر مقالات به دلیل اهمیت اطلاعات به دست آمده از آزمون‌های مختلف وکاربرد زیاد و در دسترس بودن امکانات، این ۲ مورد خیلی مورد توجه قرار گرفته‌اند. در مقالات بررسی شده پوشش‌های چند لایه از طریق روش الکتروشیمیائی آبکاری (رسوبدهی الکتریکی) بدست آمده‌اند و با تغییر پارامترهای روش تولید مانند تک یا ۲ حمام ، جریان پالسی یا مستقیم ، چگالی جریان ، پتانسیل، دما ، الکترولیت و ... چندلایه‌هایی با خواص ، ضخامت و یا شکل‌های متفاوتی ایجاد شده‌اند و این تغییر و بررسی بر روی نانوفیلم‌های چند لایه Co/Pd ، نانوسیم‌های چندلایه CrFeCoNi/Cu ، نانوسیم‌های Co/Cu و چندلایه‌های مدوله کامپوزیتی Co/Cu نیز انجام گرفته است.

واژه‌های کلیدی: وادارندگی، مقاومت مغناطیسی بزرگ ، چندلایه،الکتروشیمیائی،ناهمسانگردی، نانوسیم،نانو فیلم

[1]. khazraei@modares.ac.ir

www.SID.ir

Archive of SID

مقدمه

مغناطیس پدیده‌ای است که توسط آن مواد از خود، یک نیروی جاذبه یا دافعه را نشان می‌دهند یا بر روی مواد دیگر تاثیر می‌گذارند .مقاومت مغناطیسی بزرگ (GMR)[1] که در سال ۱۹۸۸ توسط M.N.Baibich در چند لایه‌ای Fe/Cr کشف شد، تغییر ناگهانی در مقاومت الکتریکی است که هنگامی اتفاق می‌افتد که ماده‌ای شامل لایه‌های فلزی متناوب فرو مغناطیسی[2] و پارامغناطیسی[3]، در معرض یک میدان مغناطیسی[4] بزرگ قرار بگیرد، بخصوص اگر مغناطیسی شدن در لایه‌های مجاور موازی باشد، مقاومت بسیار کمتر خواهد شد و اگر نا موازی باشد مقاومت بسیار بالاتر خواهد رفت. این تغییر مقاومت به خاطر الکترون‌های اسپین بالا و پایین است که در لایه‌های منفرد پراکنده شده‌اند و با فرمول مقابل نشان داده می‌شود که در آن R(H) مقاومت نمونه در میدان مغناطیسی H می‌باشد :

$$\delta_H = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \qquad (۱)$$

نیروی وادارندگی به مقدار میدانی اطلاق می‌شود که باید در جهت مخالف میدان اولیه اعمال شود تا مغناطش[5] حاصل از میدان قبلی را به صفر برساند و واحد اندازه گیری آن اورستد (Oe) می باشد .[۱]

خواص مغناطیسی

برخی از محققین تاثیر اضافه کردن Cr به نانوسیم‌های چند لایه‌ی[6] FeCoNi/Cu را بررسی کرده‌اند که این نانوسیم‌های چند لایه‌ی FeCoNi/Cu و CrFeCoNi/Cu از قالب اکسید آلومنیوم آندی متخلخل به عنوان بستر با استفاده از تکنیک آبکاری بدست آمده‌اند و آبکاری در دمای اتاق و شرایط یکسان انجام شد و الکترولیت استفاده شده شامل $50mMCoSO_4$، $32mMNi(SO_3NH_2)$، $1mMFeSO_4$ ، $8mMCuSO_4$ ، $5mMCrCl_3$، 25mM Na–K تارتاریت و 10mM اسید سولفامیک و PH الکترولیت برای حمام کروم دار ۲,۳۱ و برای الکترولیت بدون کروم ۲,۹ بود . نانوسیم‌های چند لایه با استفاده از پتانسیل پالسی دوتایی آبکاری شده با ولتاژ بین پتانسیل منفی بالا (لایه‌ی آلیاژ فرو مغناطیس) و پتانسیل رسوب مس پایین تر (نجیب تر) متوقف شد نانو سیم‌های چند لایه‌ی FeCoNi/Cu و CrFeCoNi/Cu با روش پتانسیل پالسی از حمام ۱(بدون کروم) و حمام ۲ (کروم دار) روی اکسید آلومنیوم آندی (AAO) آبکاری شدند و با اعمال یک سری تغییرات از جمله پتانسیل رسوب لایه‌ی آلیاژ مغناطیسی، زمان آبکاری آلیاژ مغناطیسی و تعداد لایه های نانوسیم ها، خواص مغناطیسی مقاوت مغناطیسی بزرگ مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شده است که

[1].Giant magneto resistance
[2].Feromagnetic
[3].Paramagnetic
[4].Magnetic field
[5].Magnetization
[6].Multilayered

www.SID.ir

Archive of SID

پتانسیل آلیاژ مغناطیسی مستقیم بر روی ترکیب آلیاژ و چگالی جریان تاثیر می‌گذارد و اضافه کردن کروم باعث رسوب دانه‌های ریز و در نتیجه کاهش مقدار مقاومت مغناطیسی بزرگ و وادارندگی شده است و زمان پالس هم یک متغیر دیگر است بر مقدار مقاومت مغناطیسی بزرگ بدین صورت تاثیر می‌گذارد که با تغییر زمان پالس از ۰,۵ تا ۲ ثانیه و ثابت نگه داشتن تعداد لایه‌های رسوبی مقاومت مغناطیسی بزرگ کاهش یافته که نشان دهنده‌ی این است که افزایش ضخامت تاثیر منفی بر مقاومت مغناطیسی بزرگ دارد و همچنین تاثیر پتانسیل رسوب لایه آلیاژ و زمان بر وادارندگی در نمودارهای ۱ و ۲ نشان داده شده اند . نانوسیم‌های CrFeCoNi/Cu در مقایسه با نانوسیم‌های FeCoNi/Cu ، مقاومت مغناطیسی بزرگ پایین تری داشته‌اند که نشان دهنده‌ی این است که کاهش مقاومت مغناطیسی بزرگ در حضور کروم به دلیل رسوب کروم است که باعث کاهش الکترون‌ها می-شود و نتیجتا مقاومت مغناطیسی بزرگ را کاهش می‌دهد . تعداد لایه‌ها نیز یک فاکتور مهم اثر گذار دیگری بر مقاومت مغناطیسی بزرگ بوده و دیده شده که با افزایش تعداد لایه‌ها، مقاومت مغناطیسی بزرگ هم افزایش یافته است، در نتیجه اضافه کردن کروم باعث کاهش مقاومت مغناطیسی بزرگ و همچنین افزایش تعداد لایه‌ها باعث افزایش مقاومت مغناطیسی بزرگ می‌شود.[2]

در مطالعه‌ی دیگر خواص مغناطیسی نانوسیم‌های[1] چند لایه‌ی NiFe/Cu/Co/Cu که با استفاده از اکسید آلومینیم آندی متخلخل[2] به عنوان قالب با تکنیک آبکاری دو حمام ایجاد شده‌اند ، مورد بررسی قرار گرفته‌اند و از ۲ حمام ۱ و ۲ برای رسوب لایه‌ی Cu/Co/Cu و لایه‌ی Ni-Fe استفاده شده است . پتانسیل رسوب NiFe، Cu و Co به ترتیب 1V-، 0.55V- و 0.95V- بوده و روش کار بدین صورت بوده است که الکترود کاری به درون حمام ۲ برای رسوب لایه‌ی Ni-Fe غوطه ور[3] شده سپس به حمام ۱ برای رسوب لایه‌ی Cu/Co/Cu برده شده و این روند چندین بار تکرار شده و تعداد سیکل‌های رسوبی متناوب در حمام ۱ و ۲ ، ۳۰ سیکل بوده است و پس از بررسی تاثیر ضخامت لایه‌ی مس بر روی خواص مغناطیسی مشاهده شده است که با ثابت نگه داشتن ضخامت لایه Ni-Fe و Co (۲۵ nm) و تغییر ضخامت مس از ۲ تا ۳۰ نانومتر ، مقاومت مغناطیسی بزرگ رفتار نوسانی از خود نشان داده و بهترین ساختار برای ماده [Ni–Fe (25 nm)/Cu (15 nm)/Co (25 nm)/Cu (15 nm)] می‌باشد و همانطور که در نمودار ۳ مشاهده می‌شود در ضخامت ۱۵ نانومتر مس مقاومت مغناطیسی بزرگ به ماکزیمم مقدار خود ، ٪۴۵,۲- می‌رسد. [۳]

نانوسیم‌های Co/Cu با آبکاری پالسی در یک حمام حاوی یون‌های Co و Cu آبکاری شده است و لایه‌های مس و کبالت به صورت متناوب در نانو حفره‌های قالب پلی کربنات رسوب پیدا کرده‌اند. تکنیک رشد نانو سیم‌های Co/Cu شامل روش آبکاری پالسی است که یون‌های کبالت و مس حل شده در محلول با تغییر پتانسیل الکترود بین دو مقدار کاهش می‌یابد و مس در پتانسیل بین 0.3v- و 0.5 v- و کبالت بین 0.8v- و 1-

[1].Nanowires
[2].AAO:anodic aluminium oxide
[3].Immersion

www.SID.ir

Archive of SID

ولت رسوب داده شده و برای لایه‌های متناوب مس و کبالت، پتانسیل رسوب پیوسته از پتانسیل رسوب کبالت به پتانسیل رسوب مس تغییر کرده و بهترین نتایج برای مقاوت مغناطیسی بزرگ در حدود ۱۳٪ برای نانوسیم‌های رشد کرده در پتانسیل 0.9/0.4 V- دیده شده است و همانطور که در نمودار ۴ مشخص است که با تغییر بازه زمانی سیکل رسوبی از ۰,۱ تا ۳,۲ ثانیه برای کبالت و ۱ تا ۳۲ ثانیه برای مس در پتانسیل‌های رسوب منفی تر (1/0.5 V-)، مقاومت مغناطیسی بزرگ کاهش یافته است که ممکن است به دلیل میزان زیاد عیوب ساختاری در پتانسیل‌های منفی تر باشد.[۴]

در مطالعه‌ای خواص مغناطیسی فیلم‌های نانوساختار Co-Pd چند لایه و ارتباط بین ضخامت لایه‌ها و خواص مغناطیسی و نحوه کنترل ضخامت آن‌ها بررسی شده است. فیلم‌های چندلایه Co/Pd بر روی زمینه پلی کریستالی[1] مس با استفاده از روش ۲ حمامی ایجاد شده و برای جلوگیری از جایگزینی کبالت با پالادیم در قسمت آبکاری پالادیم از دمای پایین استفاده می‌کنند و برای کنترل ضخامت ، چگالی جریان و زمان آبکاری را کنترل می‌کنند. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری مشاهده شده که چند لایه مد نظر زمانی بدست خواهد آمد که ضخامت حداقل بیشتر از ۱ نانومتر باشد که در شکل ۱ برای ۴۰ لایه نشان داده شده و خطوط سفید کبالت و مشکی پالادیم می‌باشند و ساختار فیلم مکعبی وجوه پر[2] می‌باشد. لازم به ذکر است چگالی جریان برای رسوبدهی کبالت و پالادیم به ترتیب ۱,۲۵ و ۱۲,۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع می‌باشد. با آنیل کردن فیلم چندلایه انرژی وادارندگی افزایش می‌یابد به این علت که اندازه بلور افزایش می‌یابد در حالی که پایداری غیرهمسانگردی[3] مغناطیسی ضعیف می‌شود به خاطر این که ساختار لایه تخریب می‌شود. چندلایه‌های Co/Pd به سادگی برای جذب در طول یک جهت عمود بر سطح فیلم ، مغناطیسی می‌شود در حالی که برای ناهمسانگردی مغناطیسی عمودی و نیروی وادارندگی بیشتر در رسوبدهی الکتریکی برای کنترل دقیق انسجام سطحی و یکنواختی از نانو ساختار چند لایه مطالعات بیشتری لازم است. در ضخامت لایه حدود ۰,۴ نانومتر کبالت با کاهش ضخامت آن نیروی وادارندگی و همچنین نسبت مغناطیسی بازمانده[4] افزایش می‌یابد. گزارش شده در ساختارهای لایه فیلم نازک Co/Pd کندوپاش شده وقتی که ضخامت لایه کبالت در چند لایه Co/Pd کمتر از ۰,۸ نانومتر باشد ، ناهمسانگردی مغناطیسی عمودی داشته است. [۵]

چندلایه‌های مدوله کامپوزیتی کبالت/مس بوسیله ی تکنیک تک حمام تحت شرایط پتانسیوستاتیک رسوبدهی الکتریکی شده است. چندلایه های کبالت/مس با ضخامت زیرلایه متفاوت از یک حمام و به عنوان تابع پتانسیل-های پالس مختلف و بارهای رسوبی با جلوگیری از اکسیداسیون کبالت در ابتدا رسوبدهی مس ، تولید می‌شوند و در شکل ۲ تصویری از این چندلایه‌ها آورده شده است و این چندلایه‌ها وقتی که ضخامت لایه‌ها تقریبا چند نانومتر است از خود رفتار مقاومت مغناطیسی بزرگ نشان می‌دهند و به طور دقیق تر پوشش‌های چندلایه

[1].Polycrystalline
[2] .FCC
[3].Anisotropy
[4] .Remanent magnetic ratio

www.SID.ir

Archive of SID

کبالت/مس در دمای کم و دمای اتاق وقتی ضخامت لایه‌های مس و کبالت ، ۱و ۲ نانومتر باشد مقدار مقاومت مغناطیسی بزرگ ۵ ٪ خواهد بود . با کاهش ضخامت لایه کبالت تا ۱ نانومتر مقاومت مغناطیسی افزایش می‌یابد ولی در ضخامت کمتر از ۱ نانومتر احتمالا به خاطر از دست دادن تداوم لایه‌ی کبالت مقاومت مغناطیسی دیگر افزایش نمی یابد.[۶]

نتیجه‌گیری

۱) اضافه کردن کروم به نانوسیم‌های چندلایه FeCoNi/Cu موجب کاهش مقاوت مغناطیسی بزرگ و وادارندگی شده و همچنین افزایش تعداد لایه‌ها باعث افزایش مقاوت مغناطیسی بزرگ می‌شود.

۲)در نانوسیم‌های چندلایه NiFe/Cu/Co/Cu با افزایش ضخامت مس مقاوت مغناطیسی بزرگ از خود رفتار نوسانی نشان داده و ماکزیمم آن در ضخامت ۱۵ نانومتر مس بدست می‌آید.

۳) در نانو سیم‌های Co/Cu با کاهش پتانسیل رسوب کبالت و مس ، مقاوت مغناطیسی بزرگ نیز کاهش می‌یابد.

۴)در فیلم‌های نانوساختار Co-Pd با آنیل کردن فیلم چندلایه ، نیروی وادارندگی افزایش می‌یابد و همچنین با کاهش ضخامت لایه کبالت ، نیروی وادارندگی و نسبت مغناطیسی بازمانده افزایش می‌یابد.

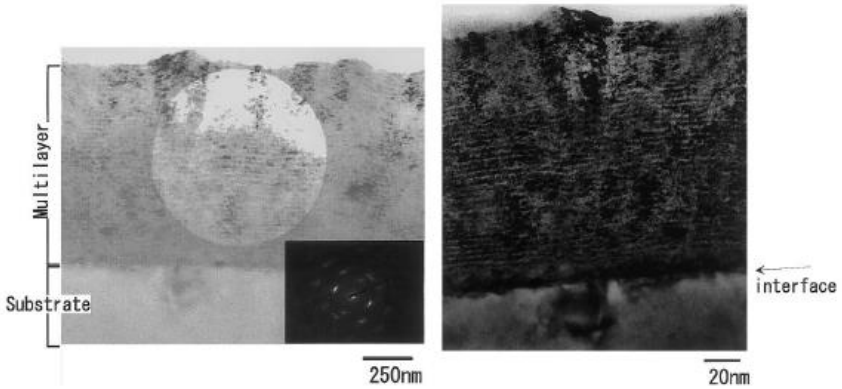
۵)در پوشش‌های چند لایه مدوله کامپوزیتی Co/Cu وقتی ضخامت لایه مس و کبالت ۱ و ۲ نانومتر باشد، مقاوت مغناطیسی بزرگ ۵٪ است که با کاهش ضخامت لایه کبالت تا ۱ نانومتر مقاومت مغناطیسی افزایش می‌یابد ولی در ضخامت کمتر از ۱ نانومتر، مقاومت مغناطیسی دیگر افزایش نمی یابد.

مراجع

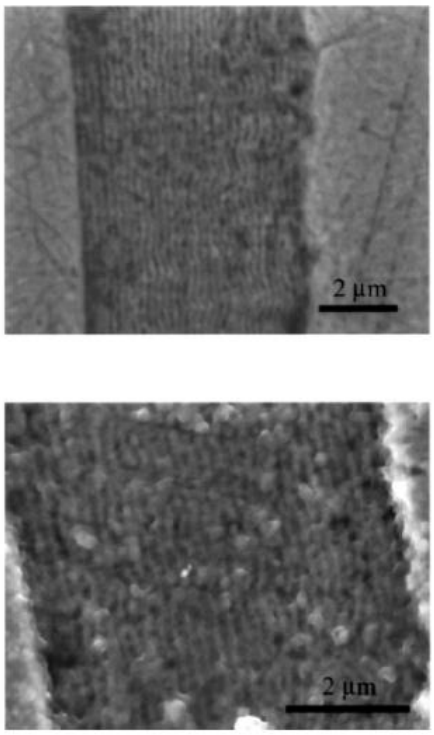
1. Nagaev, E., *Lanthanum manganites and other giant-magnetoresistance magnetic conductors.* Physics-Uspekhi, 1996. 39(8): p. 781.
2. Rao, C. and A. Arulraj, *Giant magnetoresistance, charge-ordering and related aspects of manganase oxides.* Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1998. **3**(1): p. 23-31.
3. Wang, H., et al., *Effect of sub-layer thickness on magnetic and giant magnetoresistance properties of Ni–Fe/Cu/Co/Cu multilayered nanowire arrays.* Chinese Journal of Chemical Engineering, 2015.
4. Pullini, D., et al., *Insights into pulsed electrodeposition of GMR multilayered nanowires.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007. 316(2): p. e242-e245.
5. Kudo, K., K. Kobayakawa, and Y. Sato, *Preparation of multilayered Co/Pd nanostructure films by electroplating and their magnetic properties.* Electrochimica acta, 2001. 47(1): p. 353-357.
6. Gomez, E., et al., *Characterisation of cobalt/copper multilayers obtained by electrodeposition.* Surface and Coatings Technology, 2002. 153(2): p. 261.٢٦٦-

www.SID.ir

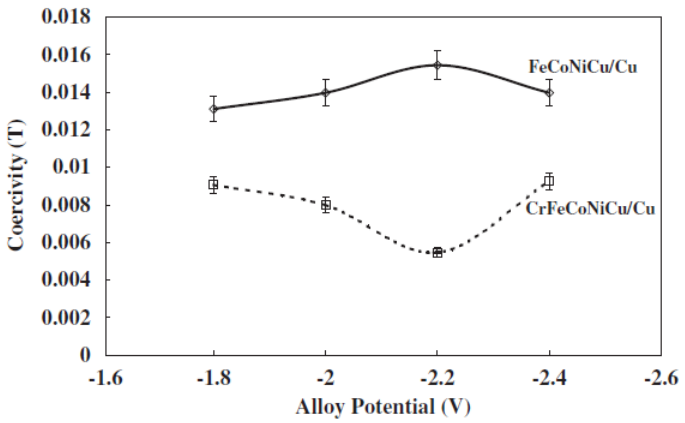
Archive of SID



شکل ۱: تصویر TEM از فیلم چندلایه‌ی Co/Pd بر روی زمینه مس پلی کریستالی[5]



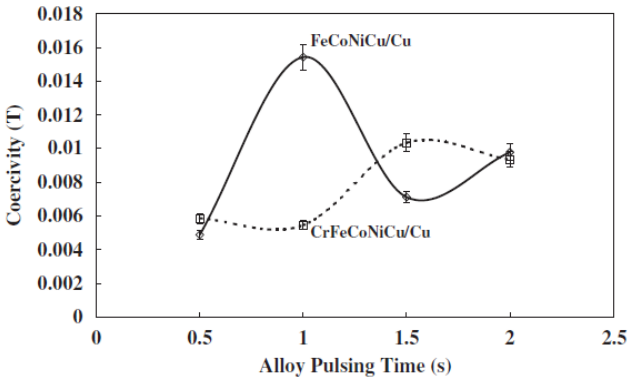
شکل ۲: تصویر SEM چندلایه‌ی Co/Cu [6]



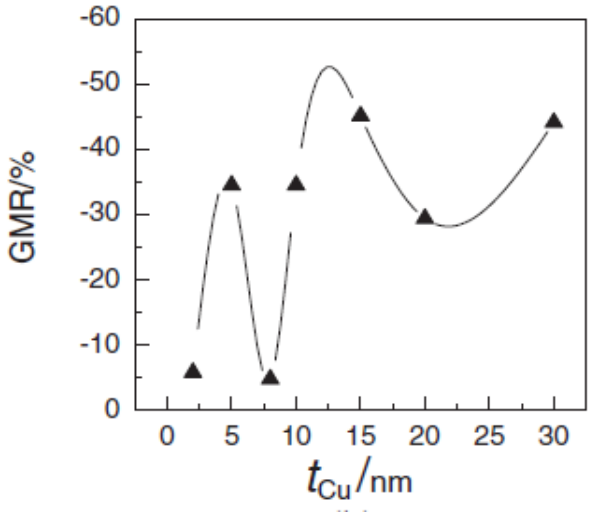
نمودار ۱: تغییرات وادارندگی بر حسب پتانسیل لایه‌ی رسوبی آلیاژ[2]

www.SID.ir

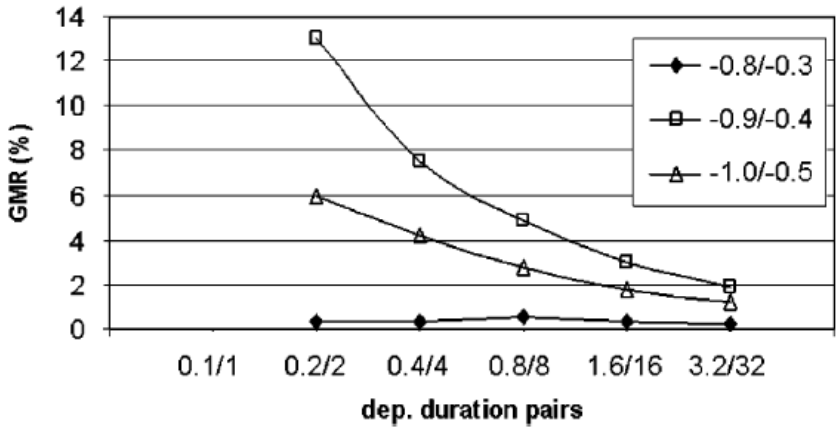
Archive of SID



نمودار ۲: تغییرات وادارندگی بر حسب زمان پالسی آلیاژ[2]



نمودار ۳: تغییرات مقاوت مغناطیسی بزرگ بر حسب ضخامت لایه مس[3]



نمودار ۴: تاثیر زمان و پتانسیل بر مقاوت مغناطیسی بزرگ 4][

www.SID.ir

Archive of SID

انجمن علوم و تکنولوژی سطح ایران.

www.SID.ir