

## بررسی برهم‌کنش‌های مغناطیسی در نانوذرات آلیاژی $\text{Co}_x\text{FeAl}$ با استفاده از آنالیز FORC

سیما علی‌خان‌زاده آرانی، زهرا پزشکی‌نژاد و محمد الماسی کاشی

پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان

پست الکترونیکی: almac@kashanu.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۰۷/۰۶؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۰۶/۱۱)

### چکیده

این مقاله نتایج مطالعه دقیق بر روی رفتار مغناطیسی نانوذرات آلیاژی هویسلر  $\text{Co}_x\text{FeAl}$  به روش هم‌رسوبی سنتز شده را نشان می‌دهد. برای این کار از منحنی‌های مرتبه اول بازگشتی یا FORC استفاده شد. نتایج به دست آمده از این آنالیز نشان داد که آلیاژ تهیه شده مخلوطی از دانه‌های با وادارندگی پایین ( $H_c \sim 0$ ) و دانه‌های تک‌حوزه با وادارندگی بالا می‌باشد. کشیدگی نمودار FORC در راستای محور  $H_c$  نشان‌دهنده وجود یک توزیع گسترده اندازه دانه در محصول است. نانوذراتی کروی شکل با توزیع اندازه ذرات بین ۳۰ تا ۹۰ نانومتر در تصاویر SEM و TEM نمونه مشاهده شد. مشخص شد بیشترین مقدار مغناطش اشباع ( $91.5 \text{ emu/g}$ ) و بیشترین وادارندگی ( $487 \text{ Oe}$ ) متعلق به نمونه بازپخت شده تا دمای  $700^\circ \text{C}$  با آهنگ افزایش دمای  $10^\circ \text{C/min}$  است.

واژه‌های کلیدی: آلیاژ هویسلر، نانوذرات  $\text{Co}_x\text{FeAl}$ ، آنالیز FORC، روش هم‌رسوبی

### ۱. مقدمه

در این مقاله، از آنالیز FORC برای مطالعه و شناسایی نانوذرات مغناطیسی آلیاژی هویسلر استفاده شده است. در دو دهه اخیر، توجه فراوانی به ترکیبات هویسلر بر پایه کبالت معطوف شده است. این توجه از این واقعیت نشأت می‌گیرد که این ترکیبات نه تنها فرومغناطیس‌های قوی هستند، بلکه علاوه بر این بسیاری از این ترکیبات خاصیت ویژه نیمه‌فلزی نیز از خود نشان می‌دهند. این ترکیبات به دلیل قطبش اسپینی ۱۰۰ درصد و دارا بودن گشتاور مغناطیسی بالا توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. همچنین، دمای کوری بالای ترکیبات هویسلر بر پایه کبالت نیز دلیل خوبی برای مطالعه محققین بر روی آن‌ها بوده است [۵ و ۶]. یکی از مهم‌ترین ترکیبات از لحاظ کاربردی، ترکیب  $\text{Co}_x\text{FeAl}$  (CFA) به

منحنی بازگشتی مرحله اول یا  $1^{\text{st}}$  FORC یک روش مفید، دقیق و جدید برای شناسایی مواد فرومغناطیس می‌باشد [۱ و ۲]. علیرغم حلقه پسماند که یک رفتار کلی از مواد فراهم می‌کند، آنالیز FORC برای دسترسی به اطلاعات دقیق در مورد فعل و انفعالات مغناطیسی و توزیع میدان وادارندگی استفاده می‌شود که توسط ایزاک مایر گویز از سال ۱۹۸۶ مطرح شد [۳]. همچنین در سال ۱۹۸۸ کریس پایک برای اولین بار به طور تجربی این آنالیز را برای محاسبه برهم‌کنش‌های مغناطیسی استاتیک به کار برد [۴].

۱. First order reversal curves

گراد با آهنگ افزایش دمای  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تحت گاز مخلوط آرگون و هیدروژن  $\text{Ar}/\text{H}_2$ ، به مدت ۲ ساعت بازپخت شد.

### ۳. نتایج و بحث

شکل ۱ (الف) منحنی‌های مغناطش نمونه‌های سنتز شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد و همان طور که انتظار می‌رفت، مغناطش آلیاز CFA به دمای بازپخت وابسته است. در شکل ۱ (ب) مشاهده می‌شود که با افزایش دمای بازپخت تا دمای  $700^{\circ}\text{C}$ ، یک روند افزایشی در مغناطش اشباع  $M_s$  (تا  $91 \text{ emu/g}$ ) و در میدان وادارندگی  $H_c$  (تا  $487 \text{ Oe}$ ) رخ می‌دهد و پس از آن، کاهش می‌یابند. با توجه به این مقادیر، می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش دمای بازپخت تا  $700^{\circ}\text{C}$ ، ساختار منظم شده و بلورینگی بهبود می‌یابد که منجر به افزایش  $M_s$  می‌شود و بالاتر از دمای مذکور، ممکن است ساختار چندبلوری ایجاد شود و به این ترتیب جفت‌شدگی تبادل بین ذره‌ای در دانه‌هایی که به طور تصادفی جهت‌گیری کرده‌اند، منجر به کاهش وادارندگی شود [۷].

تصویر SEM در شکل ۲ (الف)، مربوط به مورفولوژی نانوذرات است که نشان می‌دهد نمونه سنتز شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  شامل نانوذرات کوچک و یکنواخت است. با استفاده از تصویر TEM مربوطه در شکل ۲ (ب)، می‌توان توزیع اندازه ذرات را در گستره  $30$  تا  $100$  نانومتر تخمین زد که نمودار توزیع اندازه ضمیمه شده در تصویر، نشان می‌دهد که میانگین اندازه ذرات حدود  $47 \text{ nm}$  می‌باشد.

آنالیز ریتولد<sup>۸</sup> داده‌های XRD با استفاده از نرم‌افزار فول پروف<sup>۹</sup> صورت گرفت. مطابق شکل ۴ نمونه به صورت تک فازی با ساختار مکعبی و گروه فضایی  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  بلوری تشکیل شده است. همچنین با استفاده از این آنالیز، ثابت شبکه برابر با  $5.7322 \text{ \AA}$  به دست آمد. قله‌های اصلی مربوط به  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  در زوایای  $45$ ،  $65.5$  و  $83$  درجه مشاهده شدند که اندیس‌های میلر

دلیل نسبت بالای مغناطومقاومت تونلی<sup>۱</sup> (TMR) مشاهده شده در آن است. به طوری که در دمای اتاق برای ساختار  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  از نوع  $A_4$  مقدار  $47/3$  درصد برای TMR به دست آمد و برای ساختار نوع  $B_4$  مقدار  $27$  درصد به دست آمد [۷]. همچنین در این مطالعه، نقش دمای بازپخت نیز بر روی آلیاز CFA بررسی شد. در نهایت محصول به دست آمده با چندین روش از جمله الگوی پراش پرتوی ایکس<sup>۲</sup> (XRD)، طیف سنجی پراکندگی انرژی<sup>۳</sup> (EDS)، میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۴</sup> (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۵</sup> (TEM)، طیف فرسرخ تبدیل فوریه<sup>۶</sup> (FT-IR) و مغناطومتر نمونه متعش<sup>۷</sup> (VSM) شناسایی شد.

### ۲. روش انجام آزمایش

برای تهیه نمونه  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  به روش هم‌رسوبی، ابتدا نمک فلزات کبالت، آهن، آلومینیوم به طور جداگانه به نسبت: دو میلی‌مول کبالت استات  $(\text{Co}(\text{acetate})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ، یک میلی‌مول آهن نترات  $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، یک میلی‌مول آلومینیوم نترات معادل  $404$  میلی‌گرم، یک میلی‌مول آلومینیوم نترات معادل  $375$  میلی‌گرم در مقدار کمی آب مقطر حل شدند و سپس با هم مخلوط شدند.

پس از تهیه محلول نمک‌ها،  $0.57$  گرم سدیم هیدروکسید در  $60$  میلی‌لیتر آب مقطر حل شد و تحت دمای اتاق و روی همزن مغناطیسی، به صورت قطره قطره به محلول نمک‌ها اضافه گردید تا pH محلول به حدود ۷ برسد و ایجاد رسوب کند. رسوب حاصل شده با سانتیفریوژ جدا شده و چندین بار با آب شستشو داده شد. در پایان کار، به منظور اکسیژن زدایی از محصول و همچنین تشکیل فاز نهایی نیاز به قرار دادن نمونه در فرآیند تابکاری است. بدین منظور، نمونه تحت دماهای مختلف  $500$ ،  $600$ ،  $700$  و  $750$  درجه سانتی

۱. Tunneling Magnetoresistance

۲. X-ray Diffraction pattern

۳. Energy Dispersive Spectrometer

۴. Scanning Electron Microscope

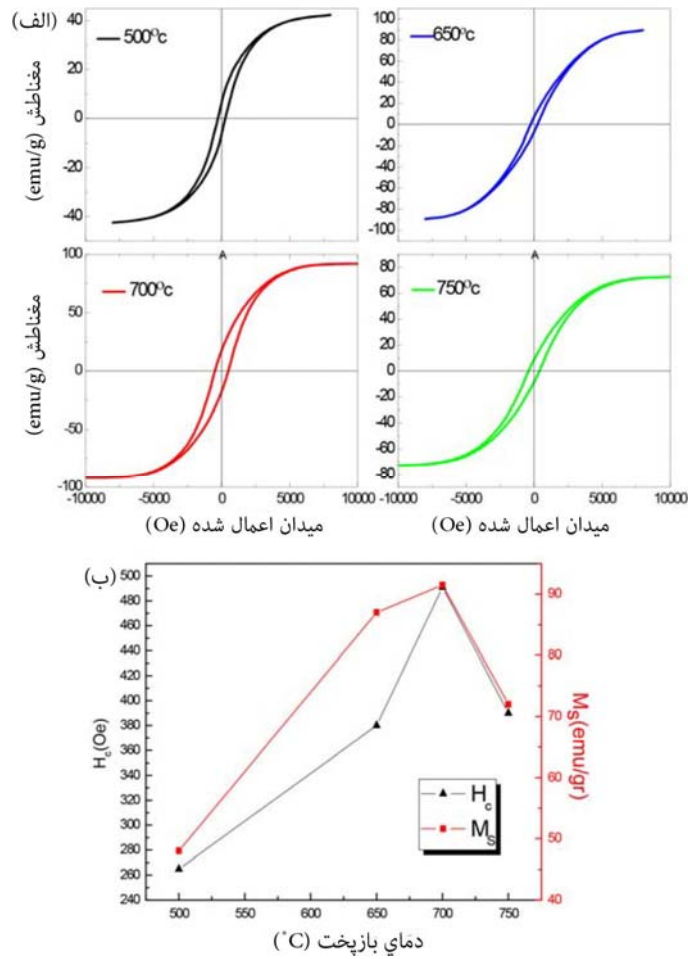
۵. Transmission Electron Microscope

۶. Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectra

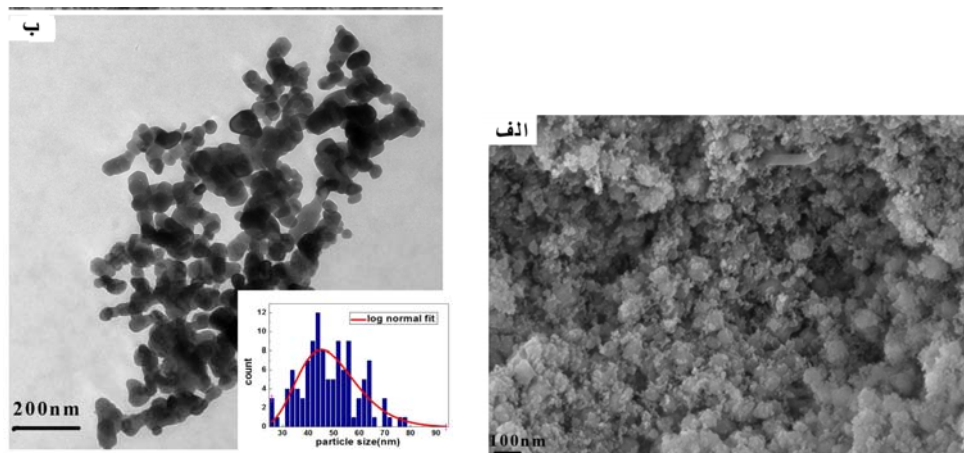
۷. Vibrating Sample Magnetometer

۸. Rietveld

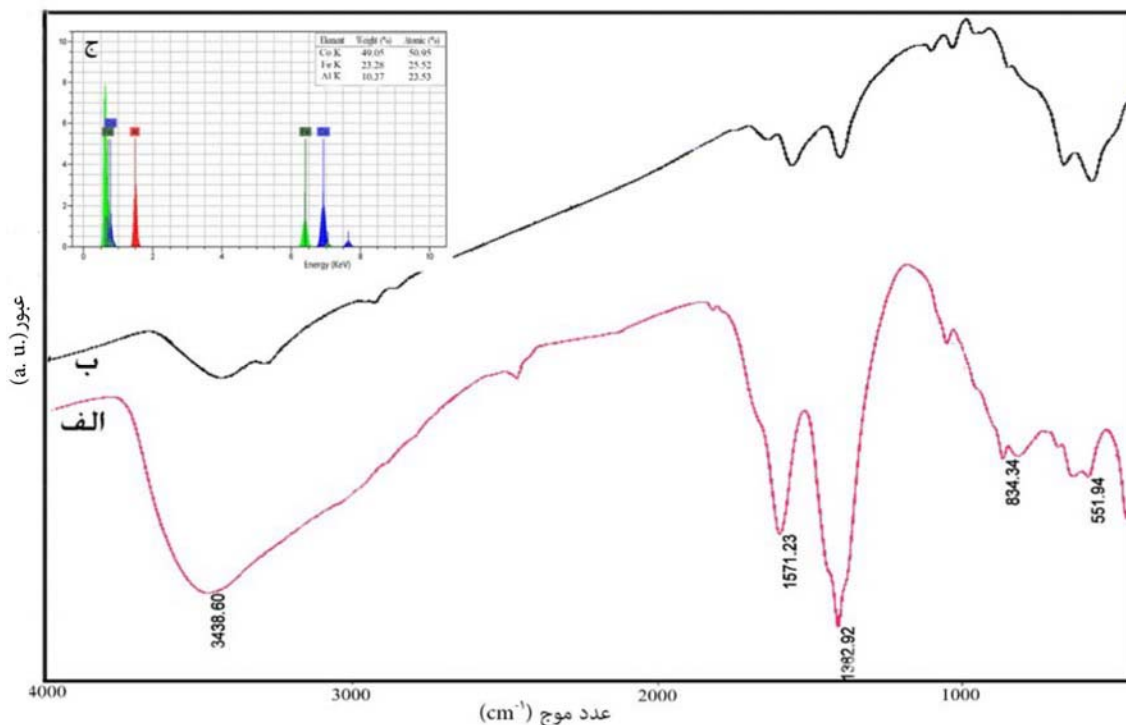
۹. FullProf



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) حلقه پسماند و (ب) مقادیر  $M_s$  و  $H_c$  مربوط به نمونه‌های بازپخت شده در دماهای مختلف.



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تصاویر SEM (الف) و TEM (ب) نمونه بازپخت شده در دمای ۷۰۰°C.

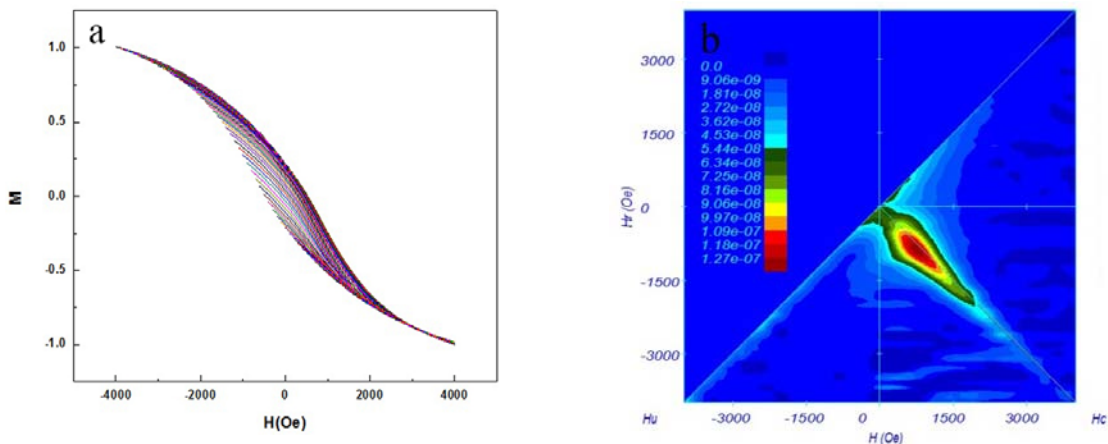


شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف و ب) طیف FT-IR به ترتیب مربوط به نمونه قبل و بعد از بازپخت و (ج) طیف EDS بعد از بازپخت در دمای  $700^{\circ}\text{C}$ .

شده است تنها عناصر Co، Fe و Al بدون هیچ ناخالصی اضافی و با درصد اتمی مورد نظر یافت می‌شوند.

آنالیز FORC برای نمونه سنتز شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  انجام شد. به طور کلی اساس رسم نمودارهای FORC بر پایه منحنی های بازگشتی مرتبه اول مغناطش استوار است که تغییرات مغناطش نسبت به تغییرات میدان اعمالی مورد نظر است. رسم این منحنی‌ها به این صورت است که در ابتدا نمونه را در یک میدان خارجی قرار می‌دهند، میدان را تا جایی که ماده از لحاظ مغناطش به اشباع برسد افزایش می‌دهند. بعد از این که ماده به میدان اشباع رسید، میدان را به آرامی کاهش داده تا در جهت معکوس ماده به مغناطش اشباع برسد. بدین ترتیب، اولین منحنی بازگشتی مرتبه اول ترسیم می‌شود. در ادامه رسم این منحنی‌ها، میدان مغناطیسی را مجدداً به صورت سریع افزایش داده، اما نه تا میدان اشباع، بلکه بسته به گام‌های کاهش میدان یا  $\Delta H_r$ ، تا یک گام مانده به میدان اشباع (میدان بازگشتی  $H_r$ ) میدان افزایش می‌یابد. سپس، از میدان تا رسیدن به مغناطش

آن به ترتیب برابر با  $(220)$ ،  $(400)$  و  $(422)$  می‌باشند [۸ و ۹]. طیف FT-IR مربوط به نمونه سنتز شده قبل از بازپخت در شکل ۳ (الف) نشان داده شده است. یک قله تیز در فرکانس  $571.23\text{ cm}^{-1}$  قرار دارد که مربوط به گروه  $\text{NO}_3^-$  موجود در پیش‌ماده است. همچنین دو قله جذبی در فرکانس های  $3438.60$  و  $1571.23$  به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی و خمشی OH است که بر اثر جذب سطحی آب به هنگام آماده‌سازی نمونه به وجود آمده است [۱۰]. این قله‌های جذبی پس از بازپخت ناپدید شده‌اند (شکل ۳ (ب)) که نشان‌دهنده این است که بر اثر بازپخت مواد پیش‌ماده کاملاً تجزیه شده‌اند. علاوه بر این، نوارهای جذبی در هر دو طیف در محدوده بسامدهای پایین ( $600\text{ cm}^{-1}$ ) مربوط به ارتعاش‌های فلز-اکسید مشاهده شدند که به این دلیل است که سطح نانوذرات با قرار گرفتن در معرض هوا سریعاً اکسید می‌شوند [۱۱ و ۱۲]. خلوص محصول نهایی با استفاده از آنالیز EDS تأیید شد. همانطور که در شکل ۳ (ج) نشان داده



شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (چپ) منحنی‌های بازگشتی و (راست) نمودار FORC مربوط به نمونه بازپخت شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$ .

برهم‌کنشی بودن دستگاه است. تغییر عامل صاف‌کنندگی<sup>۱</sup> ( $SF$ ) نمودار منجر به تغییر میزان کشیدگی می‌شود. سطح مقطع عبوری از  $H_c = 800$  Oe نمودار FORC در راستای محور  $H_u$  میزان اندرکنشی بودن ذرات نمونه را نشان می‌دهد. شکل ۵ (الف) تا (ه) سطح مقطع عبوری با  $SF$ ‌های مختلف، به ترتیب از ۱ تا ۵ را برای نمونه بازپخت شده تا  $700^{\circ}\text{C}$  را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که:

(۱) مقدار نیم‌پهنا در نصف ارتفاع<sup>۲</sup> FWHM با کاهش  $SF$  کاهش می‌یابد، اما حتی برای بیشترین مقدار وضوح ( $SF=1$ ) نیز مقدار قابل ملاحظه‌ای دارد که نشان‌دهنده دستگاه اندرکنشی واقعی است. (۲) قله مرکزی از حالت تقارن خارج و به سمت مقادیر منفی جابه‌جا شده است که دلالت بر یک دستگاه برهم‌کنشی مغناطش پذیر است بر طبق رابطه  $H_{int} = \alpha M(H)$  با مقادیر  $\alpha > 0$ . [۱۵]

(۳) در شکل ۵ (و) برازش منحنی با تابع گاوسی ترسیم شده است. علیرغم فرض مدل پریساک<sup>۳</sup> [۴]، میدان برهم‌کنشی در ناحیه  $H_u < 0$ ، به‌خصوص برای مقادیر کوچک  $SF$ ، که در شکل بزرگ‌نمایی شده است، کاملاً با توزیع گاوسی سازگار نیست. این انحراف مشاهده شده از برهم‌کنش بین دو فاز نشأت می‌گیرد که در جاهای دیگر نیز گزارش شده است [۱].

اشباع معکوس، کاهش می‌یابد و به این ترتیب، دومین منحنی بازگشتی هم رسم می‌شود. این روند به همین ترتیب ادامه دارد و  $H_r$  هر بار یک گام کاهش پیدا می‌کند تا جایی که مقدار آن با مقدار میدان اشباع معکوس برابر شود. شکل ۴ (الف) مجموعه‌ای از منحنی‌های بازگشتی مربوط به نمونه را نشان می‌دهد.

از لحاظ محاسباتی یک توزیع FORC به صورت زیر به دست می‌آید [۱۳]:

$$\rho(H, H_r) = -\frac{\partial^2 M(H, H_r)}{\partial H \partial H_r} \quad (1)$$

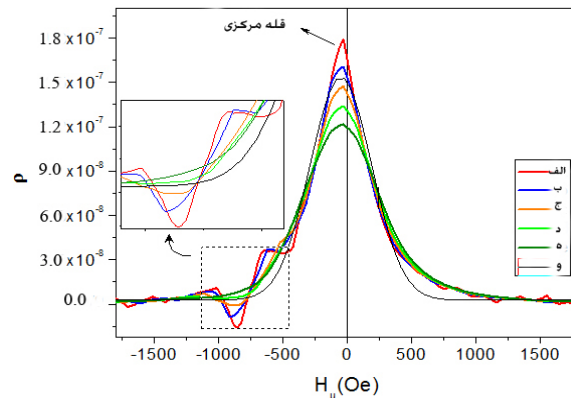
برای رسم منحنی FORC به صورت یک طرح برجسته از توزیع بالا، معمولاً مختصات از  $\{H, H_r\}$  به  $\{H_u = (H + H_r)/2, H_c = (H - H_r)/2\}$  تغییر داده می‌شود [۱۴].

برای رسم منحنی‌های بازگشتی در این تحقیق، گام کاهش می‌یابد و میدان اشباع  $4000$  Oe در نظر گرفته شد. در نمودار حاصل در شکل ۴ (ب)، در راستای محور  $H_c$ ، دو توزیع در محدوده وادارندگی پایین ( $H_c \rightarrow 0$ ) و وادارندگی بالا ( $H_c = 800$  Oe) ظاهر شد که نشان‌دهنده وجود دو فاز نرم و سخت در نمونه است. گستردگی مشاهده شده در نمودار FORC در راستای  $H_c$  نشان‌دهنده یک توزیع اندازه دانه است که تصویر TEM در شکل ۲ نیز این موضوع را تأیید می‌کند. همچنین، میزان کشیدگی در راستای  $H_u$  بیانگر

۱. Smooth Factor

۲. Full Width at Half Maximum

۳. Preisach



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) تا (ه) مقایسه سطح مقطع در راستای محور  $H_C$  در  $800$  Oe مربوط به نمودار FORC با عامل صاف‌کنندگی ۱ تا ۵، (و) برازش منحنی با تابع گاوسی.

در دستگاه شناسایی شدند. تصاویر SEM و TEM نیز نشان دادند که محصول سنتز شده شامل یک توزیع اندازه ذرات نسبتاً گسترده است که با نمودار FORC نیز این موضوع تأیید شد.

#### قدردانی

مؤلفین از دانشگاه کاشان به دلیل ارائه حمایت مالی برای انجام این کار قدردانی می‌نمایند.

#### ۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش موفق شدیم نانوذرات آلیازی هویسلر  $Co_4FeAl$  را به یک روش ساده، کم‌هزینه و صنعتی سنتز کنیم و خواص ساختاری و مغناطیسی آن را مورد بررسی قرار دهیم. با استفاده از آنالیز ریتولد ساختار نانوذرات مکعبی و با ثابت شبکه  $5.7324 \text{ \AA}$  به دست آمد. با مطالعه FORC مخلوطی از ذرات تک حوزه برهم‌کنشی با وادارندگی بالا و نانوذرات با وادارندگی پایین

#### مراجع

1. M Hossein Mokarian, M Almasi-kashi, S Alikhanzadeh-Arani and A Ramazani, *J. Mater. Sci.* **52** (2017) 7831
2. S Alikhanzadeh-Arani, M Almasi-Kashi, and A Ramazani, *Curr. Appl. Phys.* **13** (2013) 664.
3. J Schäfer and H Janocha, *Sens. Actuators A: Physical*, **49** (1995) 97
4. L Lanci and D V Kent, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **123** (2018) 3287.
5. X Xu, Y Wang, D Zhang, and Y Jiang, *J. Phys: Conference Series* **263** (2011) 0120161.
6. G Ortiz, M.S Gabor, T Petrisor, Jr., F Boust, F Issac, C Tiusan, M Hehn, and J F Bobo, *J. Appl. Phys.* **109** (2011) 07D3241.
7. C Rong, D Li, V Nandwana, N Poudyal, Y Ding, Z Lin Wang, H Zeng, and J P Liu, *Adv. Mater.* **18** (2006) 2984.
8. S Okamura, A Miyazaki, and S Sugimoto, *App. Phys. Lett.* **86** (2005) 232503.
9. S Alikhanzadeh-Arani, M Almasi-Kashi, Z Pezeshki-Nejad, A Ramazani, and M Salavati-Niasari, *Metallurgical and Materials Transactions A* **47** (2016) 5234
10. S Alikhanzadeh-Arani, M Salavati-Niasari, and M Almasi-Kashi, *Physica C* **488** (2013) 30.
11. S Alikhanzadeh-Arani, M Salavati-Niasari, and M Almasi-Kashi, *J. Magn. Magn. Mater.* **324** (2012) 3652.
12. S Alikhanzadeh-Arani, M Salavati-Niasari, and F Davar, "Synthesis and Characterization of the One-dimensional Cuprate  $Sr_2CuO_3$  Nanoparticles Prepared by Modified Sol-gel Method", *High Temp. Mater. Proc.* **32** (2013) 1.
13. M A Valdez-Grijalva, A R Muxworthy, W Williams, P Ó Conbhuic, L Nagye, A P Roberts, and D Heslop, *Earth and Planetary Science Letters* **501** (2018) 103.
14. S Oroujizad, M Almasi kashi, and S Alikhanzadeh-Arani, *J. Magn. Magn. Mater.* **473** (2019) 169.
15. M Winklhofer, R K Dumas, and K Liu, *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 07C518.