

مقایسه تأثیر حضور سیلیکون و ژرمانیم بر فرآیند تشکیل فاز، ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی ترکیبات هویسلر Co_3FeX ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Si}$)

مهسا صفری و محسن حکیمی

آزمایشگاه تحقیقات و فناوری مغناطیس، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد

پست الکترونیکی: hakimi.m@yazd.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۹/۱۷؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۰۷/۱۹)

چکیده

در این پژوهش، ترکیبات هویسلر Co_3FeX ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Si}$) با 30 الکترون ظرفیت که با استفاده از روش‌های آلیاژسازی مکانیکی و ذوب قوسی ساخته شدند، مورد مطالعه قرار گرفتند. بلوری شدن نمونه‌ها در هر دو روش ساخت توسط داده‌های XRD تأیید شد. نتایج نشان داد در مقایسه با Ge، حضور Si در ترکیب، نقش مؤثرتری در ایجاد نظم اتمی بلندبرد داشته و بیشترین مغناطش اشباع برابر $5.24 \mu\text{B} / \text{F.u.}$ مربوط به یکی از نمونه‌های ترکیب Co_3FeSi است. با این وجود مقدار به دست آمده به واسطه تک‌بلور نبودن نمونه هنوز هم از مقدار پیش‌بینی شده توسط اسلیتر-پائولینگ کمتر است. تحلیل ریزساختار نشان داد Ge در تقویت هسته‌زایی بلوری در فرآیند آسیاب‌کاری مؤثرتر از Si عمل کرده است. در صورتی که به واسطه دمای ذوب کمتر Ge نسبت به Si، رشد بلورک در فرآیند پخت با حضور Ge سرعت بیشتری گرفته است. وادارندگی بزرگ مشاهده شده در نمونه حاصل از فرآیند آسیاب‌کاری ترکیب Co_3FeSi به ناهمسانگردی قابل توجه ناشی از نظم اتمی و همچنین حجم زیاد مرزهای بلوری به عنوان موانع حرکت دیواره حوزه‌ها ارتباط داده شد.

واژه‌های کلیدی: آلیاژ هویسلر، مغناطش، نیم‌فلز، آسیاب‌کاری، وادارندگی، آلیاژسازی مکانیکی، ذوب قوسی

۱. مقدمه

فراوانی هستند، به خاطر دارا بودن ویژگی منحصر به فرد نیم‌فلزی، در دهه اخیر توجه بسیاری از محققان علوم و فناوری اسپینترونیک را به خود جلب کرده‌اند [۲-۴]. آلیاژهای هویسلر دسته‌ای از ترکیبات مغناطیسی هستند که با وجود گذشت بیش از یک قرن از کشف این ترکیبات، به دلیل این که ویژگی‌های متنوعی از خود نشان می‌دهند، حجم تحقیقاتی بالایی را به خود

تزیق اسپینی از فلز فرومغناطیس به درون نیم‌رسانا، یکی از مهم‌ترین مباحث در حوزه اسپینترونیک است. از این رو محققان برای یافتن فرومغناطیس‌های جدید، تلاش قابل ملاحظه‌ای داشته‌اند. به همین خاطر، نیم‌فلزات فرومغناطیس مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند [۱]. آلیاژهای هویسلر که شامل ترکیبات

نمونه‌ها با تغییر روش ساخت نیز دور از انتظار نیست [۲۲]. در این پژوهش تأثیر روش ساخت بر ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی و ریزساختار ترکیبات هویسلر $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($X=\text{Ge}, \text{Si}$) مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲. ساخت و آزمایش

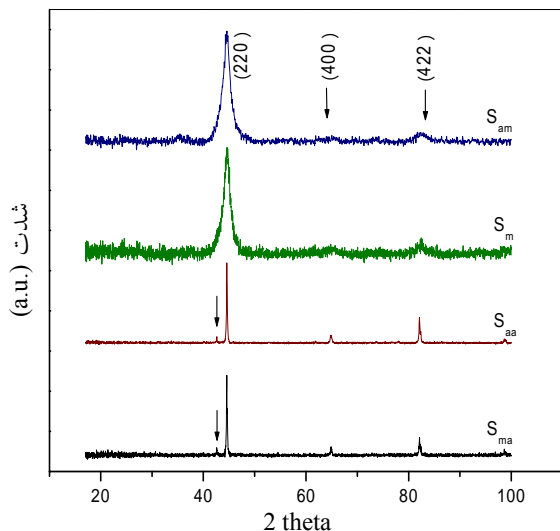
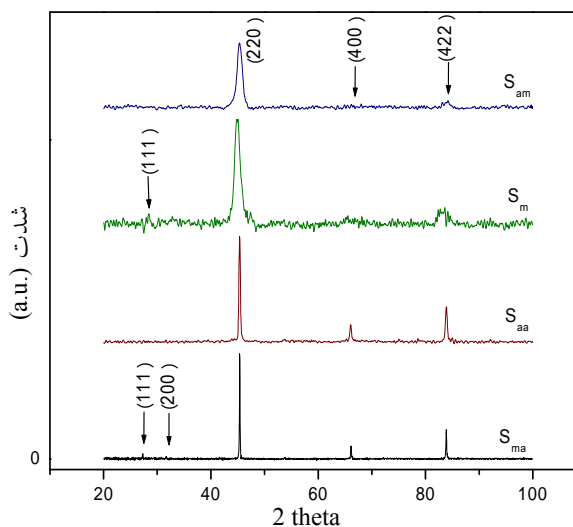
نمونه‌های ترکیبات $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ و $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ge}$ به روش آلیاژسازی مکانیکی و ذوب قوسی ساخته شدند. نخستین نمونه‌ها با استفاده از یک آسیاب لرزشی ساخته شدند که در ابتدا پودرهای فلزی اولیه با خلوص بالا و استوکیومتری مناسب مخلوط و درون ظروف استوانه‌ای از جنس کاربید تنگستن ریخته شدند تا ناخالصی به ترکیب ورود پیدا نکند، سپس به منظور جلوگیری از اکسید شدن به مدت ۱۵ ساعت، در اتمسفر آرگون آسیاب شدند. نمونه‌های حاصل شده S_{m} نام گرفتند. در ادامه برای بررسی تأثیر پخت بر ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی، بخشی از نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت در دمای 800°C درجه سانتی‌گراد در حلال حرارت داده شدند و در پایان این مرحله به منظور شکل‌گیری فازها، تحت سردسازی سریع در مخلوط آب و یخ قرار گرفتند. نمونه‌های حاصل از این فرآیند S_{ma} نامیده شدند. همچنین برای بررسی تأثیر روش ساخت بر فرآیندهای تشکیل فاز و ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نمونه‌ها، چهار نمونه با روش ذوب قوسی ساخته شد. در این روش پس از قرارگیری ذرات فلزی با استوکیومتری مناسب، درون محفظه حاوی آرگون، با عبور جریان بزرگی از نمونه‌ها، فرآیند ذوب انجام می‌گیرد. به دلیل سرعت بالای سرد شدن نمونه‌ها در این روش، محصول از نظر ساختاری بی‌شکل خواهد بود و برای تشکیل ساختار بلوری، لازم است فرآیندهای تکمیلی مثل بازپخت یا آسیاب‌کاری روی نمونه‌ها انجام گیرد. بنابراین دو نمونه از چهار نمونه ساخته شده به روش ذوب قوسی، به مدت ۱۵ ساعت تحت آرگون آسیاب و S_{am} نامیده شدند. دو نمونه دیگر نیز به مدت ۴۸ ساعت در دمای 800°C درجه سانتی‌گراد بازپخت شده و S_{aa} نام گرفتند.

با استفاده از روش پراش پرتوی X ، ساختار بلوری نمونه‌ها

اختصاص داده‌اند. با توجه به مطالعاتی که بر روی آنها صورت گرفته، تا کنون ویژگی‌هایی چون مغناطومت، حافظه‌پذیری مغناطیسی، مغناطوگرمایی، ترموالکترونیک، ابررسانایی و نیمه‌رسانایی در این ترکیبات گزارش شده است [۵-۸]. مطالعات انجام شده بر روی ساختار آنها نشان می‌دهد در ساختار بلوری مکعبی ویژگی‌های این آلیاژها با تعداد الکترون ظرفیت آنها ارتباط تنگاتنگی دارد [۹]. برای نمونه گشتاور مغناطیسی ترکیبات هویسلر بر اساس تعداد الکترون‌های ظرفیت آنها به ازای واحد فرمول شیمیایی (N_V) بر طبق مدل اسلیتر-پائولینگ با استفاده از رابطه $M = N_V - 24$ تعیین می‌شود [۱۰]. آلیاژهای هویسلر بر پایه کبالت با قطبیدگی اسپینی بزرگ و دمای کوری بالا از مدل اسلیتر-پائولینگ پیروی می‌کنند [۱۱] و در این میان برای ترکیبات هویسلر $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ و $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ge}$ با داشتن ۳۰ الکترون ظرفیت به ازای واحد فرمولی، بیشترین مقدار مغناطش اشباع برابر $6 \mu_B / \text{F.u.}$ پیش‌بینی می‌شود.

داده‌های تجربی و محاسباتی برای گشتاور مغناطیسی هر ترکیب، با توجه به روش تولید ماده و یا استخراج داده، متفاوت است. به عنوان نمونه با استفاده از روش‌های محاسباتی LSDA و GGA مقادیر 5.38 [۱۲]، 5.59 [۱۳] و 5.29 [۱۳] مگنتون بوهر به ازای واحد فرمول شیمیایی برای گشتاور مغناطیسی این ترکیب به دست آمده است. از طرفی بسته به روش ساخت مقادیر تجربی 5.18 [۱۴]، 5.73 [۱۵]، 5.91 [۱۶] و 5.97 [۱۷] مگنتون بوهر به ازای واحد فرمول شیمیایی برای این ترکیب گزارش شده است. مقدار اخیر به پیش‌بینی اسلیتر-پائولینگ برابر با $6 \mu_B / \text{F.u.}$ بسیار نزدیک است. برای ترکیب $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ge}$ نیز با استفاده از روش‌های محاسباتی ذکر شده مقادیر $5.72 \mu_B / \text{F.u.}$ [۱۸] و $6.02 \mu_B / \text{F.u.}$ [۱۸] و مقادیر تجربی $5.54 \mu_B / \text{F.u.}$ [۱۹] و $5.90 \mu_B / \text{F.u.}$ [۲۰] گزارش شده است.

تغییر و تفاوت در مقادیر گشتاور مغناطیسی نمونه‌های مختلف ساخته شده این ترکیبات می‌تواند به تأثیرپذیری این کمیت از تغییر در استوکیومتری، نظم اتمی، ریزساختار، ناهمگونی‌ها و ... بازگردد [۲۱]. با توجه به این که متفاوت بودن روش‌های ساخت، به نتایج متفاوتی از این ویژگی‌ها منجر می‌شود، تفاوت در رفتار مغناطیسی

شکل ۱ ب. الگوهای XRD نمونه‌های ترکیب Co_7FeGe .شکل ۱ الف. الگوهای XRD نمونه‌های ترکیب Co_7FeSi .

شده باشد که در این صورت استوکیومتری ترکیب نیز اندکی تغییر خواهد کرد.

ثابت‌های شبکه نمونه‌ها در جدول ۱ گزارش شده است. بزرگ‌تر بودن ثابت‌های شبکه نمونه‌های ترکیب Co_7FeGe نسبت به ترکیب Co_7FeSi را می‌توان به بزرگ‌تر بودن شعاع Ge نسبت به Si ارتباط داد. مقادیر شعاع اتمی Si و Ge بر حسب پیکومتر به ترتیب ۱۲۲ و ۱۱۱ می‌باشد [۲۳]. ثابت شبکه برای نمونه S_m از ترکیب Co_7FeSi برابر 5.705 \AA به دست آمد که طی فرآیند پخت به 5.649 \AA کاهش یافته و این کمیت در دو نمونه دیگر از این مقدار نیز اندکی کوچک‌تر است. مقادیر گزارش شده در مقالات برای این کمیت در نمونه‌های حجمی و لایه نازک ساخته شده برای ترکیب Co_7FeSi به ترتیب برابر با 5.640 و 5.670 آنگستروم گزارش شده است [۲۲]. همچنین مقدار این کمیت بر پایه محاسبات تقریب گرادیان تعمیم یافته برابر 5.647 آنگستروم به دست آمده است [۱۸]. ثابت شبکه نمونه S_m از ترکیب Co_7FeGe برابر 5.733 \AA به دست آمد و این مقدار از سایر نمونه‌های این ترکیب حدود 0.1 \AA کوچک‌تر است. بلیک و همکارانش نیز این کمیت را برای ترکیب Co_7FeGe ، 5.743 آنگستروم به دست آوردند [۲۴]. می‌یانگ کیم و همکارانش نیز با استفاده از روش GGA+U

مشخص و توسط نرم‌افزار X'Pert، داده‌های XRD مورد بررسی قرار گرفت. اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش موجود در ساختار بلوری با استفاده از روش ویلیامسون-هال تعیین شدند. برای بررسی ریزساختار از نمونه‌ها تصاویر SEM تهیه شد و همچنین حلقه‌های پسماند مغناطیسی آنها به منظور مطالعه ویژگی‌های مغناطیسی در دمای محیط با استفاده از یک دستگاه مغناطش سنج نمونه ارتعاشی (VSM) اندازه‌گیری شد.

۳. نتایج و بحث

نتایج تحلیل پراش پرتوی X تمامی نمونه‌های ترکیبات Co_7FeSi و Co_7FeGe به ترتیب در شکل ۱ (الف) و ۱ (ب) مقایسه شده است. قله‌های به دست آمده برای هر هشت نمونه، مشابه بوده اما با شدت و پهنای متفاوتی بروز کرده‌اند. با توجه به آنالیز پراش پرتوی X، تمامی نمونه‌ها تک‌فاز، با ساختار بلوری مکعبی و گروه فضایی $Fm\bar{3}m$ می‌باشند. اما در الگوهای پراش پرتوی X نمونه‌های S_{aa} و S_{ma} از ترکیب Co_7FeGe در زاویه 42° درجه، قله‌ای کوچک دیده می‌شود که با یک پیکان بر روی آن مشخص شده و نشان می‌دهد در فرآیند بازپخت این ترکیب، یک نوع ناخالصی تشکیل شده است. این ناخالصی ممکن است از تجزیه نمونه و ایجاد فاز دوتایی Fe-Ge ناشی

جدول ۱. خلاصه ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها.

ترکیب	نمونه	ساختار بلوری	ثابت شبکه (Å)	گروه فضایی	نظم اتمی	ناخالصی	اندازه بلورک (nm)	کرنش
Co ₄ FeGe	S _m	مکعبی	۵,۷۳۳	Fm $\bar{3}$ m	ندارد	دارد	۹	۰,۰۰۴
	S _{am}	مکعبی	۵,۷۴۴	Fm $\bar{3}$ m	ندارد	دارد	۱۵	۰,۰۰۷
	S _{aa}	مکعبی	۵,۷۴۶	Fm $\bar{3}$ m	ندارد	دارد	۷۷	۰,۰۰۰۴
	S _{ma}	مکعبی	۵,۷۴۷	Fm $\bar{3}$ m	ندارد	دارد	۷۲	۰,۰۰۰۴
Co ₄ FeSi	S _m	مکعبی	۵,۷۰۵	Fm $\bar{3}$ m	دارد	ندارد	۱۲	۰,۰۰۱
	S _{am}	مکعبی	۵,۶۳۵	Fm $\bar{3}$ m	ندارد	ندارد	۱۰	۰,۰۰۷
	S _{aa}	مکعبی	۵,۶۳۴	Fm $\bar{3}$ m	ندارد	ندارد	۱۲۳	۰,۰۰۰۷
	S _{ma}	مکعبی	۵,۶۴۹	Fm $\bar{3}$ m	دارد	ندارد	۷۳	۰,۰۰۱

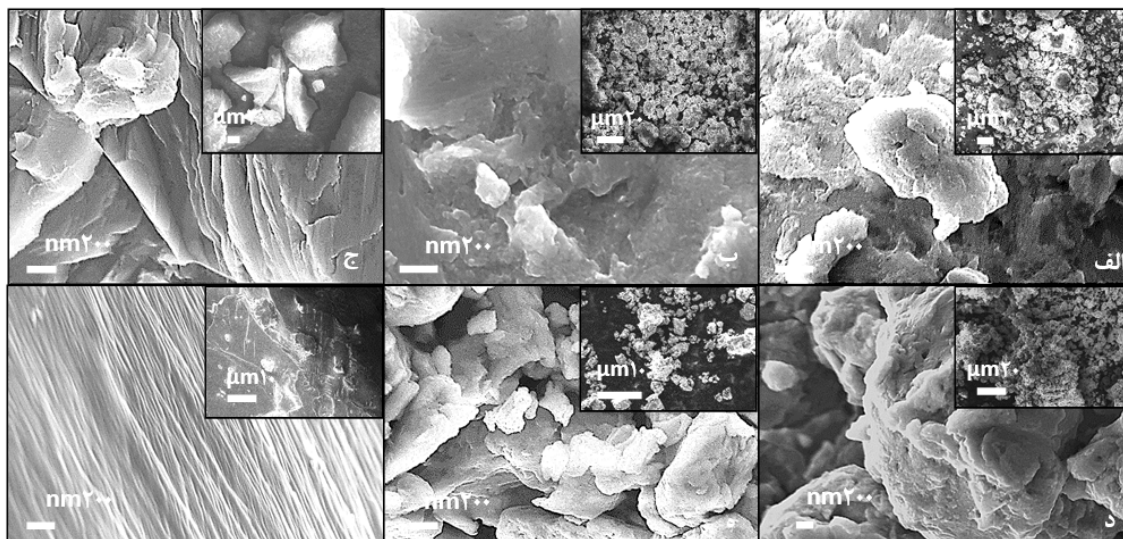
ترکیب متفاوت باشند، برای ترکیباتی با ساختار L_{۲۱} تأیید می‌کنند [۲۹]. اما از آنجا که عدد اتمی Ge نسبت به Fe و Co تفاوت چندانی ندارد، با تغییر جزئی در وضعیت چینش اتم‌ها، نباید انتظار تغییر زیادی در طیف XRD آنها داشت.

اندازه بلورک‌ها و کرنش‌های شبکه بلوری نمونه‌ها نیز با استفاده از روش ویلیامسون-هال محاسبه و در جدول ۱ گزارش شده است. اندازه بلورک‌های نمونه S_m در ترکیب Co₄FeSi و Co₄FeGe به ترتیب مقداری برابر با ۱۲ nm و ۹ nm دارد. با پخت نمونه‌های آسیاب‌کاری شده، اندازه بلورک‌های نمونه S_{ma} در ترکیب Co₄FeSi و Co₄FeGe به ترتیب به مقادیر ۷۳ nm و ۷۲ nm افزایش یافته است. با در نظر گرفتن این واقعیت که شکل‌گیری دانه‌های بلوری در فرآیند تشکیل فاز، قابل تفکیک به دو مرحله هسته‌زایی و رشد هسته هستند؛ نتایج حاصل از اندازه دانه‌ها را می‌توان به سازوکارهای مکانیکی در فرآیند آسیاب‌کاری و سازوکارهای گرمایی در فرآیند پخت ارتباط داد. مقایسه داده‌ها نشان می‌دهد در طول فرآیند آسیاب‌کاری نمونه‌های S_m، هسته‌زایی در ترکیب Co₄FeGe نسبت به ترکیب Co₄FeSi قوی‌تر است. اما در عملیات پخت، فرآیند رشد هسته وابسته به سازوکارهای گرمایی در ترکیب Co₄FeGe تأثیر بیشتری داشته است. از آنجا که فرآیند رشد هسته، مستلزم نشت اتم‌ها در ساختار بلوری است، می‌توان رشد بیشتر هسته‌ها در ترکیب Co₄FeGe را به نزدیک‌تر بودن شعاع اتمی Ge در مقایسه با Si به Fe و Co

مقدار ۵,۷۳۷ آنگستروم را محاسبه کردند [۲۵]. در مقالات دیگر نیز با استفاده از روش GGA مقادیر ۵,۷۵۸ Å [۲۶]، ۵,۷۳۹ Å [۲۷] و ۵,۷۳۸ Å [۲۸] گزارش شده است.

در ترکیب Co₄FeSi، ثابت شبکه نمونه آسیاب‌کاری شده با اختلاف ۰,۰۷ Å، بیشترین مقدار را نسبت به نمونه‌های ذوب قوسی این ترکیب دارد. در مقابل این نمونه در ترکیب Co₄FeGe کوچک‌ترین مقدار ثابت شبکه را داراست و با اختلاف ۰,۰۱ Å کوچک‌تر از نمونه‌های S_{am} و S_{aa} برای این ترکیب است. از طرفی بازپخت نمونه‌های آسیاب‌کاری شده در هر دو ترکیب باعث نزدیک‌تر شدن ثابت‌های شبکه این دو نمونه به نمونه‌های حاصل از ذوب قوسی شده‌اند. با این تفاوت که در ترکیب Co₄FeGe، مقادیر ثابت‌های شبکه، به مقادیر مربوطه از نمونه ذوب قوسی کاملاً نزدیک شده است.

دو قله ابرشبهه (۱۱۱) و (۲۰۰) به ترتیب در زوایای ۲۷ و ۳۱ درجه نمونه S_{ma} و همچنین قله (۱۱۱) در زاویه ۲۷ درجه نمونه S_m از ترکیب Co₄FeSi مشاهده می‌شود که نشان از وجود نظم اتمی نسبی در نمونه S_m و بهبود این نظم با پخت آن در نمونه S_{ma} است. در مقابل قله‌های نظم اتمی در نمونه‌های ترکیب Co₄FeGe وجود ندارند و مشاهده قله‌های نظم در نمونه‌های ترکیب Co₄FeSi به تفاوت قابل ملاحظه عدد اتمی Si نسبت به Fe و Co برمی‌گردد. نتایج تجربی، وجود دو قله ابرشبهه (۱۱۱) و (۲۰۰) در زوایای حدود ۲۷ و ۳۱ درجه را در حالتی که عدد اتمی عناصر تشکیل دهنده



شکل ۲. ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها: ترکیب Co_4FeSi : (الف) S_m (ب) S_{am} و (ج) S_{aa} ، ترکیب Co_4FeGe : (د) S_m (ه) S_{am} و (و) S_{aa} .

شکل‌های غیرمنتظم و اندازه‌هایی از مرتبه چند تا چند 10^3 میکرومتر مشاهده می‌شود. در نمونه‌های S_{am} ، ذرات ترکیب Co_4FeSi با ابعادی از مرتبه 1 تا 20 میکرومتر، دارای اشکالی متقارن بوده و دانه‌بندی سطحی ذرات با اندازه‌ای از مرتبه 20 نانومتر قابل مشاهده است. نکته مهم در هم‌پیکدگی کامل این دانه‌ها در سطح می‌باشد. اندازه ذرات نمونه S_{am} ترکیب Co_4FeGe از 1 تا 10 میکرومتر متغیر بوده و دارای اشکال غیرمقارنی است. ذرات نمونه‌های S_m و S_{am} ترکیب Co_4FeSi از لحاظ شکل ظاهری و دانه‌بندی‌های سطحی مشابهت خوبی داشته اما در نمونه S_m ، تخلخل افزایش و در نتیجه در هم‌پیکدگی بلورک‌ها کاهش یافته است. اندازه ذرات در نمونه S_m ترکیب Co_4FeGe نسبت به همین نمونه در ترکیب Co_4FeSi ، همگن‌تر بوده و در هم‌پیکدگی بلورک‌ها تقریباً مشابه است. به طور کلی اندازه ذرات و ضخامت لایه‌ها در نمونه‌های سیلیکون‌دار از نمونه‌های حاوی ژرمانیم بیشتر است. به منظور مطالعه و بررسی ویژگی‌های مغناطیسی ترکیبات Co_4FeX ، با استفاده از حلقه‌های پسماند نمونه‌ها، می‌توان کمیت‌های مغناطش اشباع، مغناطش باقی‌مانده و وادارندگی را معین کرد. حلقه‌های پسماند مغناطیسی هر هشت نمونه در دمای محیط در شکل ۳ مشاهده می‌شود. باریک بودن حلقه‌های

نسبت داد، همچنین دمای ذوب پایین‌تر Ge نسبت به Si ممکن است در این پدیده مؤثر باشد.

میزان کرنش شبکه بلوری در نمونه S_m از ترکیب Co_4FeGe نسبت به Co_4FeSi کمتر است. نمونه‌های S_{am} برای این دو ترکیب، دارای کرنش‌های یکسان با مقدار 0.7×10^{-3} هستند. در واقع وجود بی‌نظمی اتمی در ساختار بلوری ترکیب Co_4FeSi با کرنش بالای این نمونه همزمان اتفاق می‌افتد. این همزمانی را می‌توان به تفاوت در شعاع اتمی Si نسبت به Co و Fe نسبت داد. به عبارت دقیق‌تر اگر ساختار بی‌نظم بعضی یاخته‌های شبکه، دارای تعداد بیشتر و بعضی دارای تعداد کمتری از اتم‌های Si باشند، به ترتیب به کاهش و یا افزایش ثابت شبکه می‌انجامند. در ترکیب Co_4FeGe به دلیل نزدیک بودن شعاع اتمی عناصر تشکیل‌دهنده آن، تغییرات نظم، اثر محسوسی بر ثابت شبکه ندارد و بی‌نظمی باعث ایجاد کرنش نمی‌گردد. کرنش پایین نمونه‌هایی که آخرین مرحله ساخت روی آنها، پخت بوده نیز محاسبه شد.

تصاویر SEM نمونه‌های S_m ، S_{am} و S_{aa} در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به این تصاویر، در نمونه‌های S_{aa} نوعی ساختار لایه‌ای با ضخامت‌هایی در محدوده $50-100$ نانومتر دیده می‌شود. در الحاقی تصویر این نمونه‌ها، ذراتی با

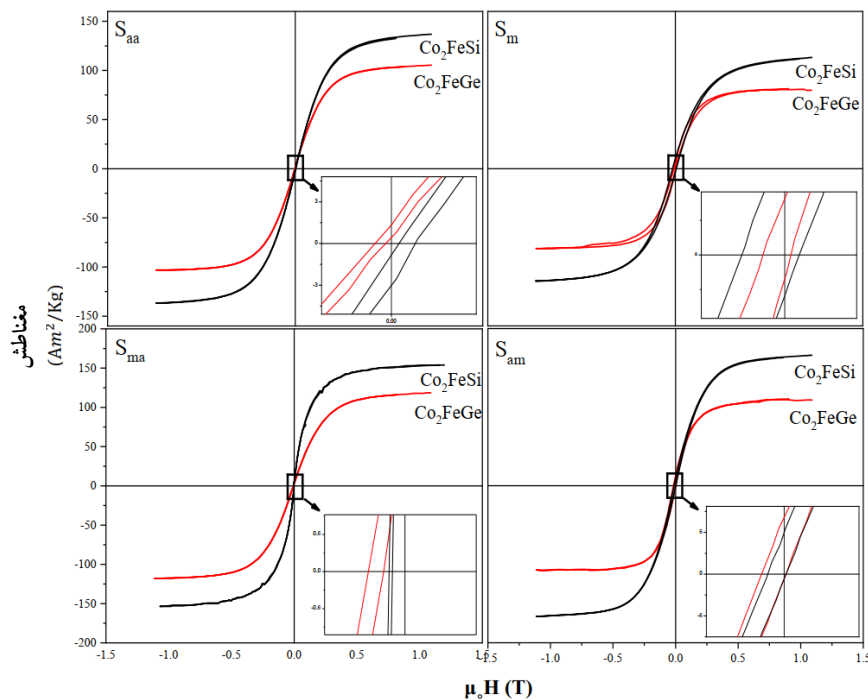
جدول ۲. ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها.

H _c (Oe)	M _r (Am ^۲ / Kg)	M _s (μ _B / F.u.)	نمونه	ترکیب
۶۹	۳,۵۱	۳,۵۶	S _m	Co _۲ FeGe
۸۹	۴,۴۷	۳,۰۱	S _{am}	
۲۲	۱,۳۲	۴,۳۷	S _{aa}	
۵۱	۲,۹۰	۴,۸۵	S _{ma}	
۱۴۲	۷,۰۰	۳,۵۷	S _m	Co _۲ FeSi
۶۷	۳,۳۰	۳,۵۷	S _{am}	
۱۶	۱,۱۰	۴,۳۴	S _{aa}	
۲۰	۵,۷۰	۵,۲۴	S _{ma}	

کوچک‌تر است که می‌تواند در اثر اندازه بلورک کوچک و بی‌نظمی بیشتر باشد. همچنین این نمونه با داشتن ثابت شبکه کاملاً متفاوت از سایر نمونه‌ها و در نتیجه آن تغییر در فاصله اتم‌های مغناطیسی، شدت برهم‌کنش‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بر طبق منحنی بته-اسلیتر نیز این عامل قابل درک است که با تغییر در ثابت شبکه و تغییر در فواصل اتم‌ها، برهم‌کنش‌ها کاهش یا افزایش می‌یابد. نظم اتمی و اندازه بلورک در نمونه S_{am} نسبت به نمونه S_m کمتر است و انتظار می‌رود که مغناطش اشباع هم کاهش یابد اما با توجه به این دو عامل، مغناطش یکسانی را می‌بینیم و مشابه استدلالی که قبلاً مورد بحث قرار گرفت، می‌تواند به تغییر در ثابت شبکه ارتباط داشته باشد. هر چند با توجه به ارتباط اندازه ذرات با ویژگی‌ها و خواص مواد در حالت حجمی با مقیاس کوچک، اثرات سطحی یا همان نسبت سطح به حجم با تغییر در اندازه ذرات، نقش برجسته‌تری پیدا می‌کنند. مدل هسته-پوسته یکی از مدل‌های مهم در این رابطه است. در این مدل با فرض تقسیم یک دانه از بلورک‌های نانومتری به دو بخش هسته و پوسته، خواص فیزیکی نمونه حجمی را به هسته و اثرات سطحی را به پوسته نسبت می‌دهند. به دلیل این که سطوح دانه‌ها به لحاظ ساختاری، نسبت به هسته بی‌نظم‌تر هستند، انتظار می‌رود مغناطش کمتری هم داشته باشند. به عبارتی با فاصله گرفتن از حالت تک‌بلور به س‌بلور و کوچک شدن اندازه بلورک‌ها، نسبت سطح به حجم افزایش یافته که به کاهش مغناطش اشباع می‌انجامد.

پسماند، گویای رفتار مغناطیسی نرم در این نمونه‌ها است. همچنین مایل بودن حلقه‌های پسماند نشان می‌دهد که با حذف میدان مغناطیسی، مغناطش این نمونه‌ها به سرعت افت می‌کند. مقادیر مغناطش اشباع برحسب مگنتون بوهر به ازای واحد فرمولی با هدف مقایسه با مدل اسلیتر-پائولینگ محاسبه و در جدول ۲ گزارش شده است. این مدل، مغناطش اشباع ترکیبات Co_۲FeX با ۳۰ الکترون ظرفیت را ۶ مگنتون بوهر به ازای واحد فرمولی پیش‌بینی می‌کند. مغناطش اشباع تمامی نمونه‌ها از این مقدار کمتر است. با توجه به بررسی‌های صورت گرفته روی ترکیبات بر پایه کبالت، کاهش مغناطش نسبت به پیش‌بینی اسلیتر و پائولینگ، ناشی از عوامل مختلفی از جمله تک‌بلور نبودن نمونه‌ها، واپیچش ساختاری و بی‌نظمی اتمی در نمونه‌های ساخته شده است [۳۰ و ۳۱].

در هر دو ترکیب مغناطش اشباع نمونه‌های S_{ma} نسبت به سایر نمونه‌ها بزرگ‌تر است. مغناطش اشباع نمونه S_{ma} از ترکیب Co_۲FeSi با مقدار ۵,۲۴ μ_B / F.u. بزرگ‌تر از مقدار مربوط به همین نمونه در ترکیب Co_۲FeGe است. نظم اتمی خیلی خوب و قابل ملاحظه، همچنین نزدیک بودن ثابت شبکه به مقادیر محاسباتی در نمونه S_{ma} ترکیب Co_۲FeSi باعث بیشترین مقدار برای مغناطش اشباع شده است و تنها عاملی که در اینجا سبب نرسیدن به مقدار پیش‌بینی شده توسط اسلیتر و پائولینگ برای مغناطش اشباع شده است، تک‌بلور نبودن ساختار بلوری نمونه‌ها است. مغناطش نمونه‌های S_m به مراتب



شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) حلقه‌های پسماند نمونه‌ها.

گرفت. وجود ناخالصی‌ها و یا ریزساختار نمونه با تأثیر بر فرآیند هسته‌زایی حوزه‌های معکوس و یا با جلوگیری از حرکت دیواره حوزه‌ها می‌تواند بر وادارندگی تأثیر بگذارد.

در نمونه S_{ma} ترکیب Co_4FeSi ، وادارندگی با افزایش اندازه بلورک در حین مرحله پخت، کاهش یافته اما وادارندگی در همین نمونه برای ترکیب Co_4FeGe کاهش آنچنانی نداشته است. نمونه‌های S_{aa} از وادارندگی کوچکی نسبت به سایر نمونه‌ها در هر ترکیب برخوردارند و این میزان با مباحث ذکر شده قابل انتظار می‌باشد. در نمونه‌های S_m و S_{am} کوچک بودن بلورک‌ها به معنی حجم زیاد مرزانه‌های بلوری است که این نواحی می‌تواند از حرکت دیواره جلوگیری کند. کرنش داخلی شبکه نیز که به معنی ناهمگنی در ایجاد یاخته‌های بلوری است، حرکت دیواره حوزه‌ها را مختل می‌کند. وادارندگی خیلی بزرگ در نمونه S_m از ترکیب Co_4FeSi را می‌توان به ناهمسانگردی بلوری قوی‌تر به واسطه نظم اتمی بهتر نسبت به نمونه S_{am} ارتباط داد. همین استدلال برای دستیابی به وادارندگی بزرگ در نمونه S_{ma} ترکیب Co_4FeGe نسبت

در ترکیب Co_4FeGe ، علاوه بر عوامل مؤثر در ترکیب Co_4FeSi ، وجود ناخالصی و تغییرات استوکیومتری احتمالی ناشی از تجزیه جزئی نمونه می‌تواند دلیل مضاعف افت مغناطش اشباع در نظر گرفته شود. البته تغییر در نظم اتمی و اندازه ثابت شبکه نیز ممکن است در کوچک بودن مغناطش اشباع مؤثر باشد. نمونه‌های S_{aa} مغناطش اشباع کمتری نسبت به نمونه‌های S_{ma} دارند. با این وجود در مقایسه با سایر نمونه‌ها، M_s این دو نمونه بزرگ‌تر است و جالب این که این کمیت در هر دو ترکیب، مقادیر نزدیکی از مرتبه $4/3 \mu_B / F.u.$ دارد. نمونه‌های S_m و S_{am} ترکیب Co_4FeSi به دلیل داشتن اندازه دانه‌های مشابه و با توجه به مدل هسته- پوسته، مغناطش اشباع مشابهی دارند.

نمونه‌های آسیاب شده در هر دو ترکیب دارای مقادیر بزرگ‌تری برای وادارندگی هستند. وادارندگی یک نمونه به عوامل مختلفی وابسته است. مهم‌ترین عامل مؤثر بر وادارندگی ناهمسانگردی مغناطیسی نمونه است. از طرفی در نمونه‌های بس- بلور، تأثیر ریزساختار بر وادارندگی را نیز باید در نظر

نمونه‌ها و عدم وجود این قله‌ها نشان از بی‌نظمی در سایر نمونه‌های هر دو ترکیب بود. همچنین با مشاهده قله‌ای کوچک در زاویه ۴۲ درجه از نمونه‌هایی که در آخرین مرحله ساخت تحت پخت قرار گرفته بودند احتمال تشکیل یک نوع ناخالصی برای این نمونه‌ها در ترکیب Co_4FeGe انتظار می‌رفت. تفاوت در اندازه بلورکها و ثابت‌های شبکه با توجه به میزان نظم اتمی که متأثر از شعاع، طول و نوع پیوند بین آنها هستند، توضیح داده شد. با توجه به حلقه‌های پسماند مغناطیسی، تمامی نمونه‌ها رفتار نرم مغناطیسی داشتند و مغناطش اشباع آنها از پیش‌بینی اسلیتر و پائولینگ برای این ترکیبات، کمتر بود که بر طبق مدل هسته-پوسته، میزان نظم اتمی و اندازه بلورکها مقایسه شد. وادارندگی‌های متغیر در هر نمونه با توجه با عواملی که بر آن تأثیر می‌گذارند از قبیل حضور ناخالصی‌ها و ناهمبایی‌ها بررسی شدند. در این بین نمونه حاصل از پخت پودر تولید شده به روش آسیاب‌کاری در ترکیب Co_4FeSi دارای بیشترین مقدار برای مغناطش اشباع برابر با $5/24 \mu_B / \text{F.u.}$ بود.

به S_{aa} قابل بیان است.

کمیت M_r در نمونه S_m از ترکیب Co_4FeSi برابر با $7 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ ، بیشترین مقدار را دارد که با توجه به وادارندگی بالای این نمونه قابل انتظار است. در فرآیند پخت علیرغم کاهش شدید وادارندگی، مغناطش باقی‌مانده افت شدیدی نداشته است. مغناطش باقی‌مانده خیلی بزرگ در نمونه S_{ma} ترکیب Co_4FeSi با توجه به شیب بزرگ منحنی مغناطش برحسب میدان مغناطیسی در نواحی خطی و حرکت آسان دیواره حوزه‌ها همخوانی دارد.

۴. نتیجه‌گیری

نمونه‌های ترکیبات $(X=\text{Ge}, \text{Si Co}_4\text{FeX})$ با روش‌های مختلفی ساخته شدند. طیف XRD نمونه‌ها، ساختار بلوری مکعبی را برای همه آنها تأیید کرد. در نمونه‌های ساخته شده به روش آسیاب‌کاری در ترکیب Co_4FeSi مشاهده قله‌های (۱۱۱) و (۲۰۰) در زوایای ۲۷ و ۳۱ درجه، حاکی از نظم اتمی در این

مراجع

1. I Žutić, J Fabian, and S D Sarma, *Reviews of Modern Physics* **76**, 2 (2004) 323.
2. M Yamamoto and T Uemura, "Effect of Nonstoichiometry on the Half-Metallic Character of Co_2MnSi and Its Application to the Spin Sources of Spintronic Devices. In *Heusler Alloys*", Springer International Publishing (2016) 413.
3. R A De Groot, F M Mueller, P G Van Engen, and K H Buschow, *Physical Review Letters* **25** (1983) 2024.
4. T Graf, C Felser, and S S Parkin, "Heusler Compounds: Applications in Spintronics", Handbook of Spintronics, Springer Science+Business Media (2016) 335.
5. K Shinohara, T Suzuki, Y Takamura, and S Nakagawa, *American Institute of Physics Advances* **5** (2018) 055923.
6. Y Miura, K Nagao, and M Shirai, *Physical Review B* **69**,14 (2004) 144413.
7. Y V Kudryavtsev, V N Uvarov, V A Oksenenko, Y P Lee, J B Kim, Y H Hyun, K W Kim, JY Rhee, and J Dubowik, *Physical Review B* **77**, 19 (2008) 195104.
8. K Kobayashi, RY Umetsu, R Kainuma, K Ishida, T Oyamada, A Fujita, and K Fukamichi, *Applied Physics Letters* **85**, 20 (2004) 4684.
9. K Momma and F Izumi, *Journal of Applied Crystallography* **44**, 6 (2011) 1272.
10. T Graf, C Felser, and S S Parkin, **39**, 1 (2011) 1, *Applied Crystallography* **44**, 6 (2011) 1272.
11. R Y Umetsu, A Okubo, and R Kainuma. *Journal of Applied Physics* **111**, 7 (2012) 073909.
12. J Kübler, G H Fecher, and C Felser, *Physical Review B* **76**, 2 (2007) 024414.
13. H C Kandpal, G H Fecher, C Felser, and G Schönhense, *Physical Review B* **73**, 9 (2006) 094422.
14. KH Buschow, PG Van Engen, and R Jongebreur, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **38**, 1 (1983) 1.
15. T M Nakatani, A Rajanikanth, Z Gercsi, YK Takahashi, K Inomata, and K Hono, *Journal of Applied Physics* **102**, 3 (2007) 033916.
16. V Niculescu, T J Burch, K Raj, and J I Budnick, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **5**, 1 (1977) 60.
17. S Wurmehl, G H Fecher, H C Kandpal, V Ksenofontov, C Felser, H J Lin, and J Morais, *Physical Review B* **72**, 18 (2005) 184434.
18. M Kumar, T Nautiyal, and S Auluck, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 19 (2009) 196003.

25. M Kim, H Lim, and J I Lee, *Thin Solid Films* **519**, 23 (2011) 8419.
26. D P Rai, A Shankar, R Sandeep, and R K Thapa, *Science Vision* **12** (2012) 74.
27. M Gilleßen and R Dronskowski, *Journal of Computational Chemistry* **30**, 8 (2009) 1290.
28. H C Kandpal, G H Fecher, and C Felser, *Journal of Physics D Applied Physics* **40**, 6 (2007) 1507.
29. T Kojima, S Kameoka, and A P Tsai, *American Chemical Society Omega* **2** (2017) 147.
30. J Waybright, P Kharel, L Halbritter, H Qian, R Pahari, S Valloppilly, P Lukashov, Y Huh, and D Sellmyer, "Magnetic and Magnetocaloric Properties of NiFeMnGa 0.5 Sn 0.5 Heusler Alloy", Bulletin of the American Physical Society (2018) 9.
31. T Graf, J Winterlik, L MÜchler, G H Fecher, C Felser, and S S Parkin, "Handbook of Magnetic Materials", Elsevier (2013).
19. M Sargolzaei, M Richter, K Koepf, I Opahle, H Eschrig, and I Chaplygin, *Physical Review B* **74**, 22 (2006) 224410.
20. K R A Ziebeck and K U Neumann, "Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements", C Heidelberg, Springer (2001) 64.
21. M Hakimi, P Kameli, and H Salamati, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **322**, 21 (2010) 3443.
22. K Inomata, S Okamura, A Miyazaki, M Kikuchi, N Tezuka, M Wojcik, and E Jedryka, *Journal of Physics, D Applied Physics* **39**, 5 (2006) 816.
23. C R Hammond, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", by D R Lide, CRC Press, Boca Raton, (1997) 4.
24. B Balke, S Wurmehl, G H Fecher, C Felser, M C Alves, F Bernardi, and J Morais, *Applied Physics Letters* **90**, 17 (2007) 172501.