

pH Co

almac@kashanu.ac.ir :

(دریافت مقاله: ۸۹/۸/۱۶؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۰/۳/۲۸)

pH

pH

۱۶۳۰ ۱۲۸۰

۷۰۰ ۶۰۰

رشد ترجیحی خود آرای شیمیایی به صورت گسترده‌ای معرفی شده است. اما روش الکترونهشت شیمیایی با ولتاژ متناوب در قالب‌های آلومینای حفره‌دار [۱۱] به لحاظ سهولت و گستردگی پارامترهای هندسی در دسترس به صورت ویژه‌ای مورد توجه واقع شده است. با استفاده از این روش نانو سیم‌های آرایه‌ای نیکل، آهن و کبالت و آلیاژهای آنها با عناصر مغناطیسی و غیر مغناطیسی دیگر ساخته و مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۵-۱۲].

مطالعه نانو سیم‌های نیکل و آهن نشان داده است که نقش اساسی در تعیین رفتار مغناطیسی آنها به ناهمسانگردی شکلی نانو سیم بر می‌گردد در صورتی که برای نانو سیم‌های کبالت با توجه به سهم قابل توجه ناهمسانگردی بلوری تک محوری، رقابت بین ناهمسانگردی شکلی و بلوری تعیین کننده خواهد

مطالعه و بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی متنوع نانو سیم‌ها به لحاظ نظری و کاربردی در سال‌های اخیر توجه محققین زیادی را به خود معطوف کرده است. نانو سیم‌ها با قطرهای و نسبت مشخصه‌های مختلف کاربردهای گوناگونی در زمینه نانو الکترونیک [۱]، ترموالکترونیک [۲]، مغناطیس [۳]، حسگرهای گوناگون گازی، شیمیایی و زیستی [۴ و ۵] پیدا کرده است. آرایه‌های منظم نانو سیم‌های مغناطیسی نسل جدید حافظه‌های پر ظرفیت عمودی را معرفی کرده است و نانو سیم‌های چند لایه به عنوان حسگرهای GMR مطرح گردیده است [۶ و ۷]. ساخت نانو سیم‌های مغناطیسی با روش‌های متکی بر لیتوگرافی [۸]، قالب‌های خودآرا [۹ و ۱۰] و یا روش‌های متکی بر

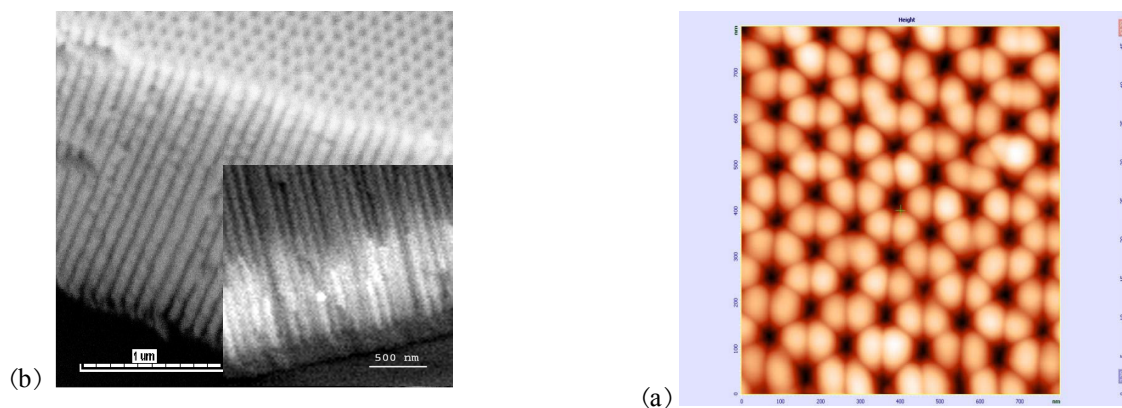
تنش‌های ناشی از بریدن و یا نقایص شبکه بلوری در مجاورت هوا تا دمای 45°C تابکاری گردید. لایه اکسید به وجود آمده طی تابکاری روی سطح آلومینیوم در محلول سود ۳ مولار و با استفاده از حمام فراصوتی برطرف گردید. در مرحله بعد نمونه به مدت ۳ دقیقه در مجاورت محلول اتانول و اسیدپرکلریک با نسبت ۴ به ۱ تحت جریان ۱۰۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع الکتروپولیش شد. آندایز مرحله اول در ولتاژ ۴۰ ولت مستقیم در دمای 17°C به مدت ۱۰ ساعت انجام شد. جهت دستیابی به قالب با حفره‌هایی موازی و منظم اقدام به حذف لایه اکسید تشکیل شده روی سطح آلومینیوم نمودیم و لایه اکسید به وسیله محلول اسید کرومیک ۰/۲ مولار و اسید فسفریک ۰/۵ مولار در دمای 60°C به مدت ۱۰ ساعت حذف گردید. آندایز مرحله دوم نمونه با همان شرایط آندایز مرحله اول و به مدت ۱ ساعت انجام شد که در پایان آندایز مرحله دوم قالبی با حفره‌های منظم با قطر حدود 30nm و فاصله میان حفره‌های حدود 100nm به دست آمد. عایق بودن اکسید آلومینیوم مانع انباشت یون‌ها به روش الکترونهشت متناوب می‌گردد، از این رو در پایان آندایز مرحله دوم طی آندایز غیرتعدلی اقدام به نازک‌سازی لایه سدی نمودیم. الکترونهشت متناوب نانوسیم‌های کبالت درون حفره‌های قالب آلومینا با استفاده از محلول آبی حاوی یون‌های Co^{+2} و اسید بوریک 45g/l در اسیدیته‌های ۳، ۴ و ۵ و فرکانس‌های 450 ، 800 و 1500 هرتز در ولتاژهای احیا و اکسایش ۱۲-۱۸ و ۱۸-۱۸ انجام شد. الکترونهشت به مدت ۱ دقیقه و در دمای 30°C درجه سانتیگراد انجام شد. از میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM)، میکروسکوپ پروبی روبشی (SPM) برای تعیین پارامترهای قالب و مشاهده نانوسیم‌ها بهره گرفتیم و منحنی پسماند نانوسیم‌ها با استفاده از مغناطومتر نمونه مرتعش (VSM) رسم شد. این سه دستگاه آنالیزی به ترتیب ساخت انگلستان، روسیه و ایران می‌باشند. برای تعیین ساختار بلوری نانوسیم‌ها طرح پراش اشعه X (فیلیس آلمان) تهیه گردید.

برای اطمینان از ریخت قالب آلومینا و نانوسیم‌های رشد داده شده در آن تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و

بود [۱۶]، گر چه برای نانوسیم‌های با قطر بالا و فاصله بین نانوسیمی کم، برهم‌کنش مغناطو استاتیک بین نانوسیم‌ها نیز نقش تعیین کننده‌ای ایفا می‌کند [۱۷]. بنابراین ساختار بلوری و چگونگی شکل‌گیری آن و درجه تبلور نانوسیم‌های کبالت سهم تعیین کننده‌ای در رفتار مغناطیسی آنها دارد به طوری که برای نانوسیم‌های با شکل یکسان از لحاظ طول و قطر دیده می‌شود که وادارندگی چند برابر تغییر می‌کند که این از ویژگی‌های خاص نانوسیم‌های کبالت است [۱۸]. نقش اصلی در تعیین ساختار بلوری نانوسیم‌های کبالت به عهده روش ساخت یا رشد نانوسیم‌هاست، بنابراین مطالعه پارامترهای روش الکترونهشت با ولتاژ متناوب و تأثیر آنها بر ساختار بلوری نانوسیم‌ها، مطالعات گسترده‌ای را به خود اختصاص داده است. اثر پارامترهایی نظیر pH الکترولیت، نوع الکترولیت، ولتاژهای کاهش-اکسایش، فرکانس و شکل موج ولتاژ الکترونهشت در کنار پارامترهای مربوط به لایه سدی واقع در ته حفره‌های آلومینا که نهشت از طریق آنها صورت می‌گیرد، نظر گروه‌های تحقیقاتی متعددی را به خود معطوف کرده است [۱۹-۲۱].

ما در دو تحقیق اخیر بر روی نانوسیم‌های کبالت به بررسی اثر شکل موج و فرکانس بر رفتار مغناطیسی [۱۹] و تأثیر الکترونهشت نامتقارن بر نرخ رشد نانوسیم‌ها و اثر آن بر روی ساختار بلوری و خواص مغناطیسی آنها [۲۱] پرداختیم. در این دو تحقیق pH الکترولیت ثابت و برابر ۴ در نظر گرفته شده بود. در تحقیق حاضر، ما در یک کار گسترده به مطالعه اثر فرکانس و ولتاژ الکترونهشت نامتقارن بر ساختار بلوری و خواص مغناطیسی نانوسیم‌های کبالت در pH‌های ۳، ۴ و ۵ می‌پردازیم و اثر عدم تقارن ولتاژ الکترونهشت بر نرخ رشد نانوسیم‌ها را نیز مورد بررسی قرار می‌دهیم.

برای تهیه اکسید آلومینیوم با حفره‌های منظم شش گوشه‌ای تنگ - پکیده، ابتدا ورقه آلومینیوم با درصد خلوص ۹۹/۹۹٪ و ضخامت 0.3mm به شکل دیسک با قطر 10mm بریده شد و جهت زدودن آلودگی‌های سطحی در مجاورت استون خالص درون حمام فراصوتی قرار داده شد. نمونه‌ها به منظور رفع



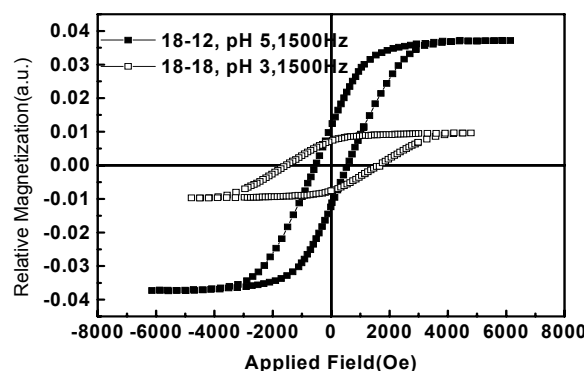
شکل ۱. تصویر AFM از سطح آلومینای حفره‌دار (a)، تصویر SEM تهیه شده از سطح مقطع نانوحفره‌ها و نانوسیم‌های کبالت رشد داده شده درون آنها (b).

حلقه‌های پسماند مغناطیسی به عنوان نمونه برای دو آرایه نانو سیمی کبالت در شرایط متفاوت در شکل ۲ نمایش داده شده است که نشان می‌دهد با تغییر شرایط الکترونهشت مغناطش اشباع بر واحد سطح و وادارندگی مغناطیسی و مغناطش پسماند تغییر می‌کند.

ما از اندازه‌گیری‌های مغناطیسی سه کمیت وادارندگی، نسبت مربعی حلقه پسماند و مغناطش اشباع بر واحد سطح که با نرخ رشد نانو سیم‌های متناسب است را به دست می‌آوریم که نتایج در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است.

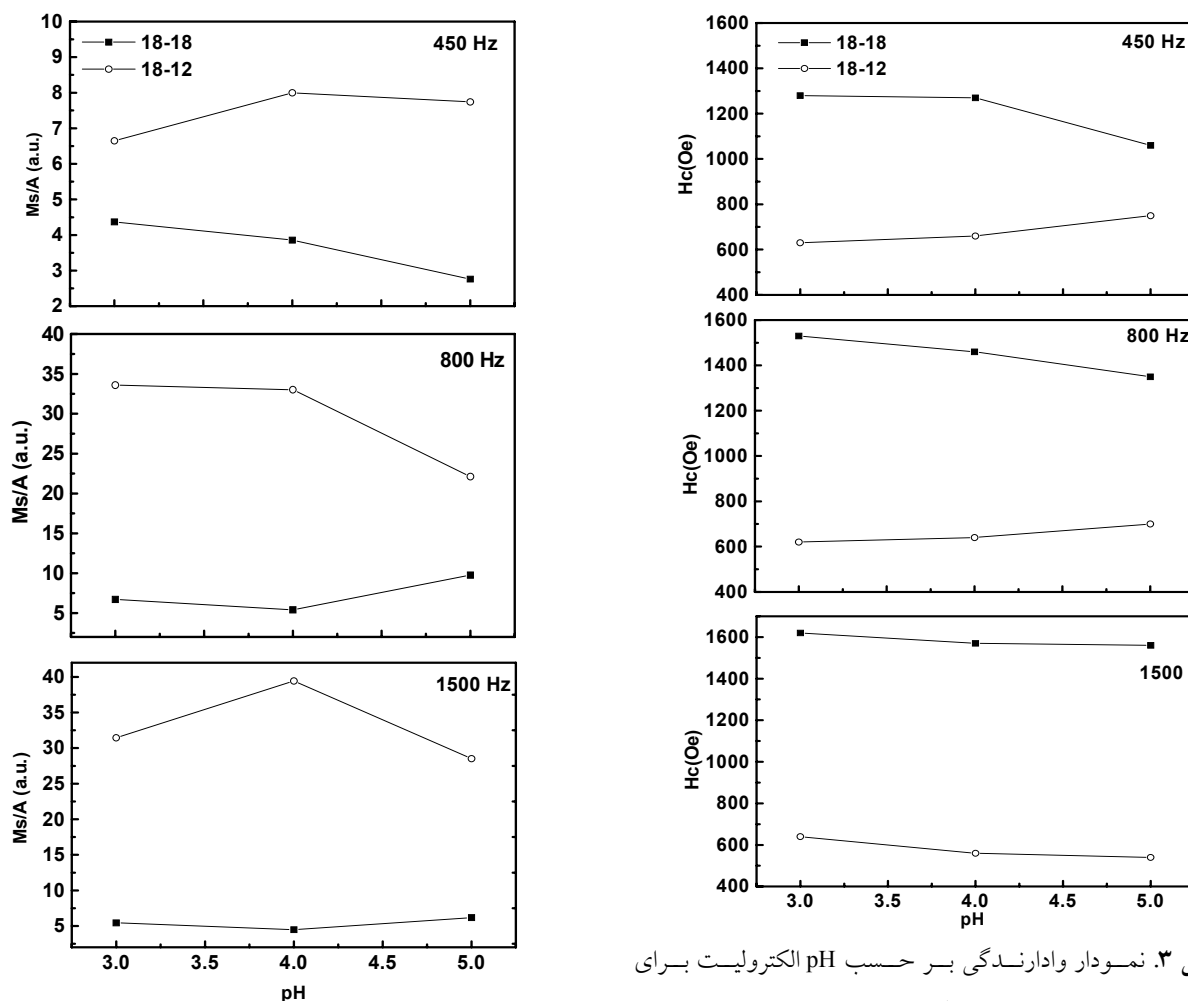
شکل ۳ تغییرات وادارندگی را برای شرایط الکترونهشت مختلف نشان می‌دهد به طوری که وادارندگی بر حسب pH در دو نوع ولتاژ کاهش- اکسایش متقارن ۱۸- و ۱۸ و نامتقارن ۱۲-۱۸ ولت برای فرکانس‌های ۴۵۰، ۸۰۰ و ۱۵۰۰ هرتز نشان داده شده است. به همین ترتیب شکل ۴ مغناطش اشباع بر واحد سطح نمونه‌های ساخته شده در شرایط الکترونهشت مختلف با سازماندهی مشابه شکل ۳ آورده شده است تا مقایسه آنها آسانتر باشد. از مقایسه داده‌های آورده شده در شکل ۳ و ۴ می‌توان نتایج مشخص زیر را به دست آورد.

- چنانکه در شکل ۳ دیده می‌شود برای تمام pHها و فرکانس‌های الکترونهشت، وادارندگی نانو سیم‌های ساخته شده در ولتاژهای کاهش- اکسایش متقارن ۱۸-۱۸ ولت نسبت به نانو سیم‌های ساخته شده در ولتاژهای کاهش- اکسایش نامتقارن ۱۲-۱۸ ولت بزرگتر است.



شکل ۲. منحنی پسماند مربوط به نانوسیم‌های کبالت دارای کمترین و بیشترین مقدار وادارندگی.

میکروسکوپ روبشی الکترونی (SEM) به ترتیب از سطح قالب از نمای بالا و سطح مقطع حفره‌ها در قسمت‌های a و b شکل ۱ نشان داده شده است. تصویر a به خوبی از شکل‌گیری قالب با نظم مناسب حکایت دارد که نشان می‌دهد فرآیندهای پیش از آندایز و آندایز دو مرحله‌ای با دقت و موفقیت به انجام رسیده است. اندازه‌گیری بر روی تصویر AFM نشان می‌دهد که فاصله بین حفره‌های حدود ۱۰۰ nm و اندازه حفره که همان قطر حفره است حدود ۳۰ نانومتر است که این نتایج با رابطه ولتاژ و فاصله بین حفره‌ای و قاعده حفره شدگی ۱۰٪ در مورد آندیزاسیون نرم [۲۲] کاملاً تطابق دارد. قسمت b شکل ۱ نیز از شکل‌گیری نانوحفره‌ها و نانوسیم‌های کبالت در داخل قالب با درصد پر شدگی و یکنواختی مطلوب خبر می‌دهد که صحت مراحل نازک سازی لایه سدی آلومینا و الکترونهشت تناوبی نامتقارن را نشان می‌دهد.



شکل ۳. نمودار وادارندگی بر حسب pH الکترولیت برای نانوسیم‌های ساخته شده در ولتاژ کاهش-اکسایش متفاوت و فرکانس‌های مختلف.

شکل ۴. نمودار مغناطش اشباع بر واحد سطح بر حسب pH نانوسیم‌های ساخته شده در ولتاژ کاهش-اکسایش متفاوت و فرکانس‌های مختلف.

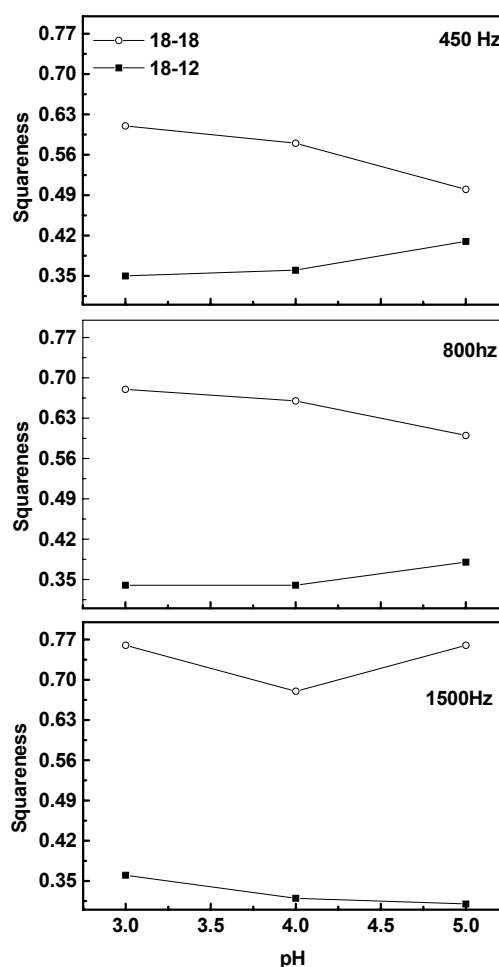
- توجه به داده‌های مربوط به وادارندگی در شکل ۳ نشان می‌دهد که برای تمام pHها و فرکانس‌های الکترو نهشت در ولتاژهای کاهش-اکسایش ۱۲-۱۸ ولت نیروی وادارندگی دارای تغییرات جزئی و در حدود ۶۰۰ تا ۷۰۰ ارستد می‌باشد در حالی که برای وادارندگی نمونه‌های ساخته شده در ولتاژهای کاهش-اکسایش متقارن ۱۸-۱۸ ولت وابستگی قوی به فرکانس الکترو نهشت و وابستگی ضعیف تر به pH را نشان می‌دهد به صورتی که مقدار بیشینه وادارندگی در فرکانس‌های ۴۵۰، ۸۰۰ و ۱۵۰۰ هرتز به ترتیب برابر ۱۲۸۰، ۱۵۲۰ و ۱۶۳۰ ارستد است که افزایش ۳۰٪ را نشان می‌دهد.

- از داده‌های شکل ۴ دیده می‌شود که برای تمام اسیدپته‌ها و فرکانس‌های الکترو نهشت، مغناطش اشباع بر واحد سطح نانو سیم‌های ساخته شده در ولتاژ کاهش-اکسایش متقارن ۱۸-۱۸ ولت نسبت به نانو سیم‌های ساخته شده در ولتاژهای کاهش-اکسایش نامتقارن ۱۲-۱۸ کمتر است. بنابراین به عنوان یک قاعده کلی دیده می‌شود که بین وادارندگی و مغناطش اشباع بر واحد سطح رابطه معکوس وجود دارد. با توجه به اینکه زمان الکترو نهشت تمام نمونه‌ها برابر است بنابراین مغناطش اشباع بر واحد سطح نمونه با نرخ رشد نهشت الکترو شیمیایی آن متناسب است پس به عنوان یک قاعده می‌توان دید که وادارندگی نمونه‌ها با نرخ رشد نانو سیم‌ها به صورت معکوس متناسب است.

اشباع بر واحد سطح) بالا و ادارندگی مستقل از فرکانس و pH الکترونهشت است یا به گفته دیگر نرخ رشد بسیار بالا تأثیر سایر پارامترهای الکترونهشت را می‌پوشاند در صورتی که برای نرخ رشد‌های پایین تر مربوط به ولتاژهای کاهش-اکسایش متقارن ۱۸-۱۸ ولت، تأثیر سایر پارامترهای الکترونهشت امکان بروز پیدا می‌کنند.

شکل ۵ تغییرات نسبت مربعی نمونه‌های ساخته شده در شرایط الکترونهشت متناوب متقارن و نامتقارن را نشان می‌دهد. چنانکه دیده می‌شود بین نتایج مربوط به نسبت مربعی و ادارندگی تناسب مستقیمی دیده می‌شود به طوری که مقدار نسبت مربعی برای نمونه ساخته شده در اسیدیتیه ۵ و فرکانس ۱۵۰۰ هرتز و ولتاژ کاهش-اکسایش ۱۲-۱۸ ولت از مقدار ۰/۳۲ به مقدار ۰/۷۷ برای نمونه ساخته شده در اسیدیتیه ۵، فرکانس ۱۵۰۰ هرتز و ولتاژ کاهش-اکسایش ۱۸-۱۸ ولت می‌رسد و به همین ترتیب نیروی و ادارندگی برای این دو نمونه به ترتیب ۶۰۰ و ۱۶۰۰ اورستد می‌باشد.

با توجه به اینکه رفتار مغناطیسی نانو سیم‌های کبالت به طور عمده ناشی از ناهمسانگردی شکلی و بلوری است و توجه به این حقیقت که ناهمسانگردی شکلی برای نانو سیم‌های دارای نسبت مشخصه (نسبت طول به قطر) بالاتر از ۱۰ ثابت است که این موضوع برای تمام نانو سیم‌های ساخته شده در این تحقیق بر قرار است، بنابراین موضوع مورد مطالعه برای توجیه رفتار مغناطیسی نانو سیم‌ها، بررسی ناهمسانگردی بلوری آنهاست. بدین منظور طرح پراش پرتو x نمونه‌هایی منتخب از نانو سیم‌های کبالت تهیه و در شکل ۶ آورده شده است. نمونه‌های مورد مطالعه مربوط به فرکانس الکترونهشت ۱۵۰۰ هرتز است که اختلاف بین و ادارندگی نمونه‌های ساخته شده در ولتاژهای کاهش-اکسایش متقارن و نامتقارن بیشترین مقدار را دارد و به خوبی می‌توان علت آن را در ناهمسانگردی بلوری مشاهده نمود. چنانچه دیده می‌شود تمام نمونه‌های ساخته شده در فرکانس ۱۵۰۰ هرتز در فاز hcp متبلور شده‌اند که ظهور قله‌های (۱۰۰) در ۴۱/۵، (۰۰۲) در ۴۴/۸ و (۱۱۰) در زاویه ۷۶ درجه کاملاً مشهود است. طرح پراش نمونه‌های ساخته شده در



شکل ۵. نمودار نسبت مربعی بر حسب pH نانو سیم‌های ساخته شده در ولتاژ کاهش-اکسایش متفاوت و فرکانس‌های مختلف.

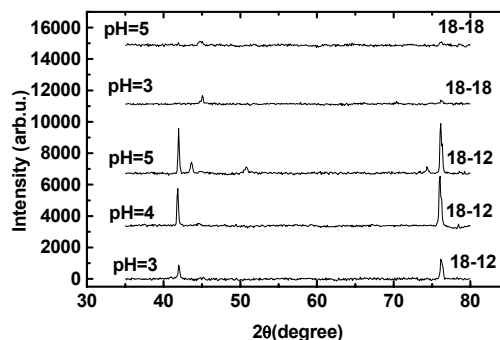
به همین ترتیب تغییرات و ادارندگی نسبت به اسیدیتیه در فرکانس ۴۵۰ هرتز حدود ۲۵۰ اورستد است. اگر به داده‌های مربوط به مغناطش اشباع بر واحد سطح در شکل ۴ نگاه کنیم می‌بینیم که برای تمام اسیدیتیه و فرکانس‌ها، مقدار مغناطش بر واحد سطح نمونه در ولتاژهای الکترونهشت نامتقارن ۱۲-۱۸ ولت بسیار بالا و حداقل حدود ۴ برابر مغناطش اشباع متوسط مربوط به نمونه‌های ساخته شده در ولتاژهای کاهش-اکسایش متقارن ۱۸-۱۸ ولت است. علت نرخ رشد سریعتر نانو سیم‌های کبالت در ولتاژ نامتقارن به رفتار لایه سدی در ابتدای الکترونهشت برمی‌گردد که این پدیده قبلاً به طور کامل مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۱].

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت برای نرخ رشد (مغناطش

بلوری همدیگر را تقویت می‌کنند و این باعث بهبود رفتار مغناطیسی و افزایش وادارندگی و نسبت مربعی شده است. درجه تبلور بهتر روش الکترو نهشت نامتقارن که با نرخ رشد بالا صورت می‌گیرد نشان دهنده احیای آسانتر کبالت نسبت به هیدروژن می‌باشد که موجب قرار گرفتن اتم‌های کبالت با درجه تبلور بهتری کنار هم می‌شود. در روش الکترو نهشت متقارن که نرخ رشد پایین‌تر است مقدار هیدروژن احیا شده نسبت به کبالت بیشتر است که می‌تواند مانع رشد یکنواخت بلوری نانو سیم‌های کبالت شده و و به ریز بلور منجر گردد.

نانو سیم‌های کبالت با شرایط الکترو نهشت تناوبی متنوع ساخته شد و تأثیر پارامترهای فرکانس الکترو نهشت، pH الکترولیت و تقارن و عدم تقارن ولتاژهای کاهش-اکسایش بر ساختار بلوری و خواص مغناطیسی آنها مطالعه گردید و نتایج زیر به دست آمد.

- در تمام فرکانس‌ها و اسیدپته‌ها نرخ رشد الکترو نهشت و وادارندگی نمونه به طور معکوس متناسبند.
- برای نرخ رشد بالای الکترو نهشت نامتقارن، اثر پارامترهای فرکانس و اسیدپته الکترولیت قابل چشمپوشی است در حالی که برای نرخ رشد پایین‌تر الکترو نهشت متقارن با افزایش فرکانس خواص مغناطیسی بهبود می‌یابد
- برای نرخ رشد بالا، ساختار بلوری نانو سیم دارای درجه تبلور بالاتر با ناهمسانگردی بلوری عمود بر امتداد نانو سیم است در حالی که برای نرخ رشد پایین‌تر، ساختار بلوری شامل ریز بلورهای با جهت ترجیحی موازی با محور نانو سیم می‌باشد.



شکل ۶. طرح پراش مربوط به نانوسیم‌های ساخته شده در فرکانس ۱۵۰۰ هرتز.

ولتاژهای کاهش-اکسایش نامتقارن ۱۲-۱۸ ولت در pHهای ۳، ۴ و ۵ نشان می‌دهد که قله‌های (۱۰۰) و (۱۱۰) با شدت بالایی نمایان هستند در حالی که قله (۰۰۲) کاملاً حذف شده است، بنابراین شبکه بلوری نانو سیم‌ها به گونه‌ای رشد کرده است که محور c ساختار شش گوشه تنگ پکیده کبالت بر امتداد نانو سیم عمود است و محور آسان بلوری عمود بر محور نانو سیم است و ناهمسانگردی بلوری و شکلی با همدیگر مخالفند و در نتیجه وادارندگی در حداقل خود قرار دارد. برای نمونه‌های ساخته شده در ولتاژهای الکترو نهشت کاهش-اکسایش متقارن در اسیدپته‌های ۳ و ۵ در فرکانس ۱۵۰۰ هرتز دیده می‌شود که قله‌های (۱۰۰) حذف شده و قله (۱۱۰) با شدت خیلی کمی حضور دارد ولی قله (۰۰۲) با شدت نسبی بیشتری نمایان شده است، بنابراین طرح‌های پراش نشان دهنده دو واقعیت است اول اینکه درجه تبلور نانو سیم‌ها نسبت به نانو سیم‌های ساخته شده در روش الکترو نهشت نامتقارن کمتر است چون شدت قله‌ها خیلی ضعیف‌تر است و دوم اینکه در بلورک‌های شکل گرفته در نانو سیم جهت (۰۰۲) نسبت به سیستم‌های (۱۰۰) و (۱۱۰) کاملاً مرجح است و می‌توان گفت جهت آسان مغناطی بلوری با امتداد نانو سیم موازی است و ناهمسانگردی‌های شکلی و مغناطی

Gosele, S F Fischer and H Kronmuller, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 1360.

4. D Appell, *Nature* **419** (2002) 553.

5. H Xu, D H Qin, Z Yang and H L Li, *Mater. Chem. Phys.* **80** (2003) 524.

1. N Tian, X Zheng, T J Kempa, Y Fang, N Yu, G Yu, J Huang and C M Lieber, *Nature* **449** (2007) 885.

2. J R Lim, J F Whitacre, J P Fleurial, C K Huang, M A Ryan and N V Myung, *Adv. Mater.* **17** (2005) 1488.

3. K Nielsch, R B Wehrspohn, J Barthel, J Kirschner, U

15. M AlmasiKashi, A Ramazani, F Es'haghi, S Ghanbari and A S Esmaily, *Physica B* **405** (2010) 2620.
16. A Ramazani, M Almasi Kashi, M Alikhani and S Erfanifam, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** (2007) 5533.
17. M Ciureanu, F Beron, P Ciureanu, R W Cochrane, D Menard, A Sklyuyev and A yelon, *J. Nanoscience and Nanotechnology* **8** (2008) 5725.
18. A Ramazani, M Almasi Kashi, M Alikhani and S. Erfanifam, *Materials Chemistry and Physics* **112** (2008) 285.
19. M Almasi Kashi, A Ramazani and A Khayyatian, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** (2006) 4130.
20. M Darques, A Encinas, L Vila and L Piraux, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** (2004) 1411.
21. M AlmasiKashi, A Ramazani, M Ghaffari, V B Isfahani, *Journal of Crystal Growth* **311** (2009) 4581.
22. K Nielsch, J Choi, K Schwirn, R B Wehrspohn and U Golsele, *Nano Lett.* **2** (2002) 677.
6. S Dubois, J M Beuken, L Piraux, J L Duvail, A Fret, J M George and J L Maurice, *J. Magn. Magn. Mater* **165** (1997) 30.
7. A Blondel, J P Meier, B Doudin and J P Ansermet *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 3019.
8. D Natelson, *Cond. Mat.* **1** (2003) 1.
9. Y Chen, A Douglas and A Ohlberg, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 1610.
10. H He and N Tao, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology X*, 1 (2003).
11. N J Gerein and J A Haber, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 17372.
12. H N Hu, H Y Chen, S Y Yu, J L Chen, G H Wu, F B Meng, J P Qu, Y X Li, H Zhu and J Q Xiao, *J. Magn. Magn. Mater.* **295** (2005) 257.
13. P M Paulus, F Luis, M Kroll, G Schmid and L J de Jongh, *J. Magn. Magn. Mater.* **224** (2001) 180.
14. T G Sorop, C Untiedt, F Luis, M Kroll, M Rasa and L J de Jongh, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 014402.