

بررسی برهم کنش های مغناطیسی در نانوذرات آلیاژی $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$ با استفاده از آنالیز FORC

سیما علی خانزاده آرانی، زهرا پزشکی نژاد 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 $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$ که به روش هم رسوبی سنتز شده را نشان می دهد. برای این کار از منحنی های مرتبه اول بازگشتی یا FORC استفاده شد. نتایج به دست آمده از این آنالیز نشان داد که آلیاژ تهیه شده مخلوطی از دانه های با وادارندگی پایین ($H_c \sim 0$) و دانه های تک حوزة با وادارندگی بالا می باشد. کشیدگی نمودار FORC در راستای محور H_c نشان دهنده 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 emu/g) و بیشترین وادارندگی (487 Oe) متعلق به نمونه بازپخت شده تا دمای 700°C با آهنگ افزایش دمای 10°C/min است.

واژه های کلیدی: آلیاژ هویسلر، نانوذرات $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$ ، آنالیز FORC، روش هم رسوبی

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 می گیرد که این ترکیبات نه تنها فرومغناطیس های قوی هستند، بلکه علاوه بر این بسیاری از این ترکیبات خاصیت ویژه نیمه فلزی نیز از خود نشان می دهند. این ترکیبات به دلیل قطبش اسپینی ۱۰۰ درصد و دارا بودن گشتاور مغناطیسی بالا توجه بسیاری را به خود جلب کرده اند. 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 مهم ترین ترکیبات از لحاظ کاربردی، ترکیب $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$ (CFA) به

منحنی بازگشتی مرحله اول یا 1^{st} FORC یک روش مفید، دقیق و جدید برای شناسایی مواد فرومغناطیس می باشد [۱ و ۲]. علیرغم حلقه پسماند که یک رفتار کلی از مواد فراهم می کند، آنالیز FORC برای دسترسی به اطلاعات دقیق در مورد فعل و انفعالات مغناطیسی و توزیع میدان وادارندگی استفاده می شود 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 برهم کنش های مغناطواستاتیکی به کار برد [۴].

۱. First order reversal curves

گردد با آهنگ افزایش دمای $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تحت گاز مخلوط آرگون و هیدروژن Ar/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 همان‌طور که انتظار می‌رفت، مغناطش آلایز CFA به دمای بازپخت وابسته است. در شکل ۱ (ب) مشاهده می‌شود که با افزایش دمای بازپخت تا دمای 700°C ، یک روند افزایشی در مغناطش اشباع M_s (تا 91 emu/g) و در میدان وادارندگی H_c (تا 487 Oe) رخ می‌دهد و پس از آن، کاهش می‌یابند. با توجه به این مقادیر، می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش دمای بازپخت تا 700°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°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 nm می‌باشد.

آنالیز ریتولد^۸ داده‌های XRD با استفاده از نرم‌افزار فول پروف^۹ 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 Co_2FeAl در زوایای 45 ، 65.5 و 83 درجه مشاهده شدند که اندیس‌های میلر

دلیل نسبت بالای مغناطومتونولی^۱ (TMR) مشاهده شده در آن است. به طوری که در دمای اتاق برای ساختار Co_2FeAl 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 آلایز CFA بررسی شد. در نهایت محصول به دست آمده با چندین روش از جمله الگوی پراش پرتوی ایکس^۲ (XRD)، طیف سنجی پراکندگی انرژی^۳ (EDS)، میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری^۵ (TEM)، طیف فروسرخ تبدیل فوریه^۶ (FT-IR) و مغناطومتر نمونه مرتعش^۷ (VSM) شناسایی شد.

۲. روش انجام آزمایش

برای تهیه نمونه Co_2FeAl به روش هم‌رسوبی، ابتدا نمک فلزات کبالت، آهن، آلومینیوم به طور جداگانه به نسبت: دو میلی‌مول کبالت استات $(\text{Co}(\text{acetate})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ معادل 498 میلی‌گرم، یک میلی‌مول آهن نترات $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ معادل 404 میلی‌گرم، یک میلی‌مول آلومینیوم نترات $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ معادل 375 میلی‌گرم در مقدار کمی آب مقطر حل شدند و سپس با هم مخلوط شدند.

پس از تهیه محلول نمک‌ها، $57/0$ 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 ساتریفیوژ 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

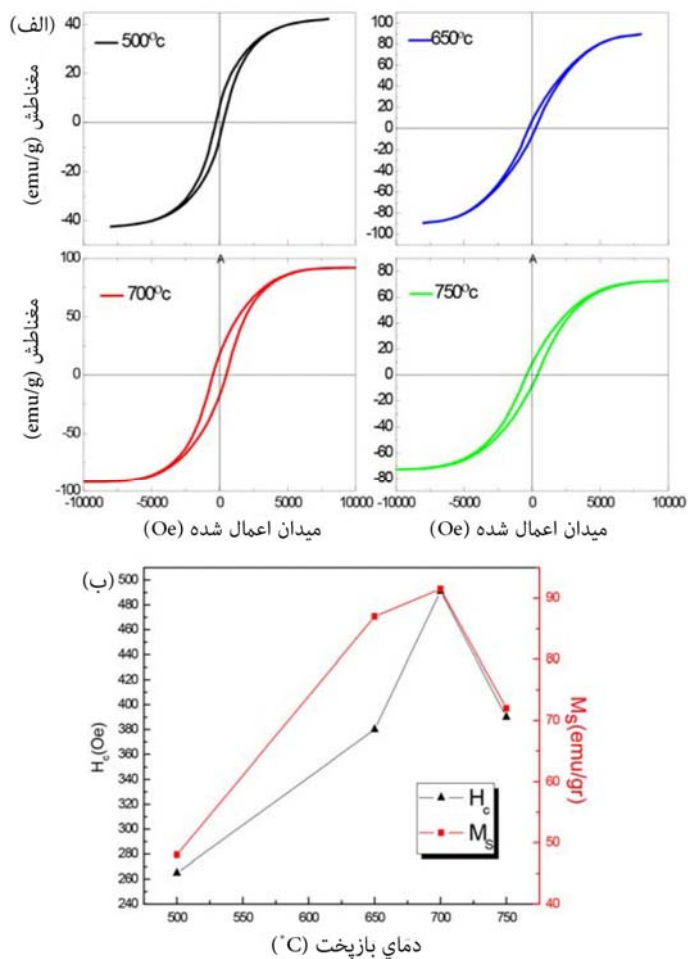
۵. Transmission Electron Microscope

۶. Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectra

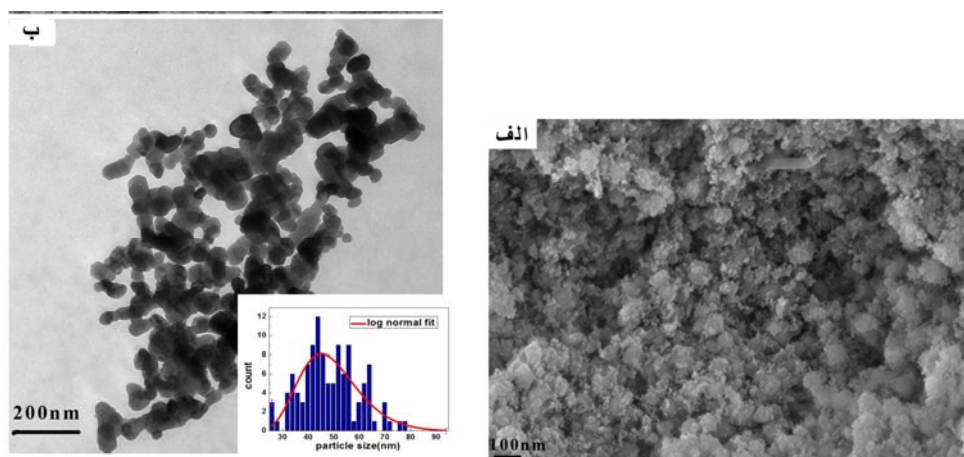
۷. Vibrating Sample Magnetometer

۸. Rietveld

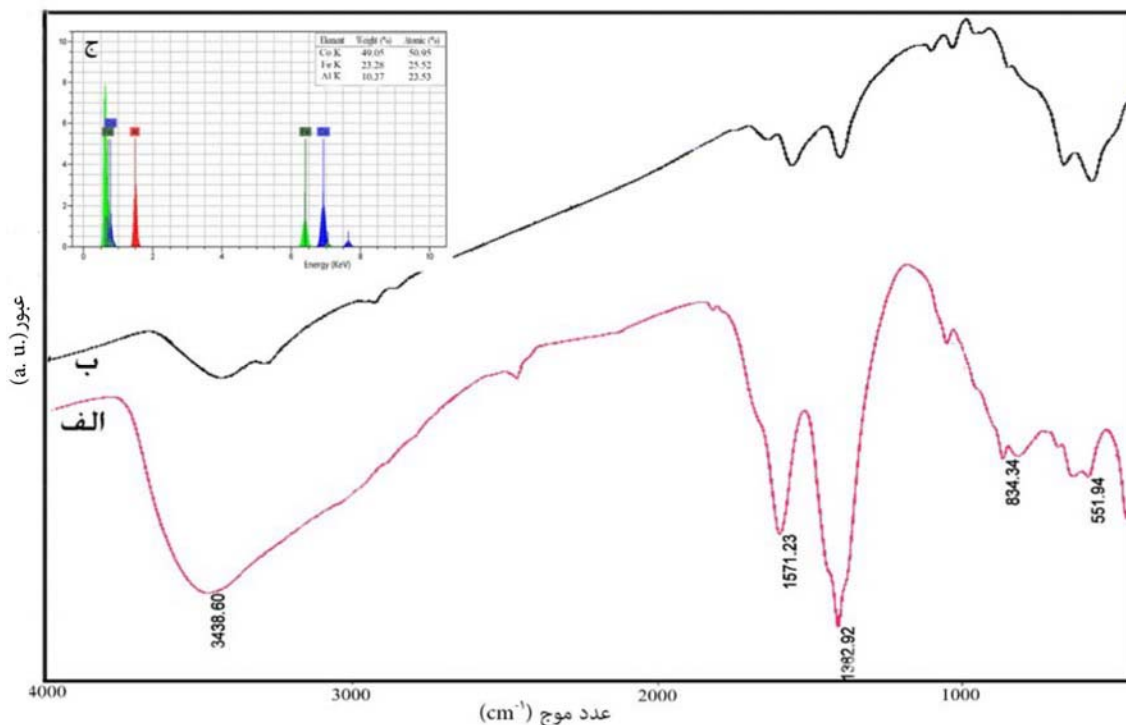
۹. FullProf



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.

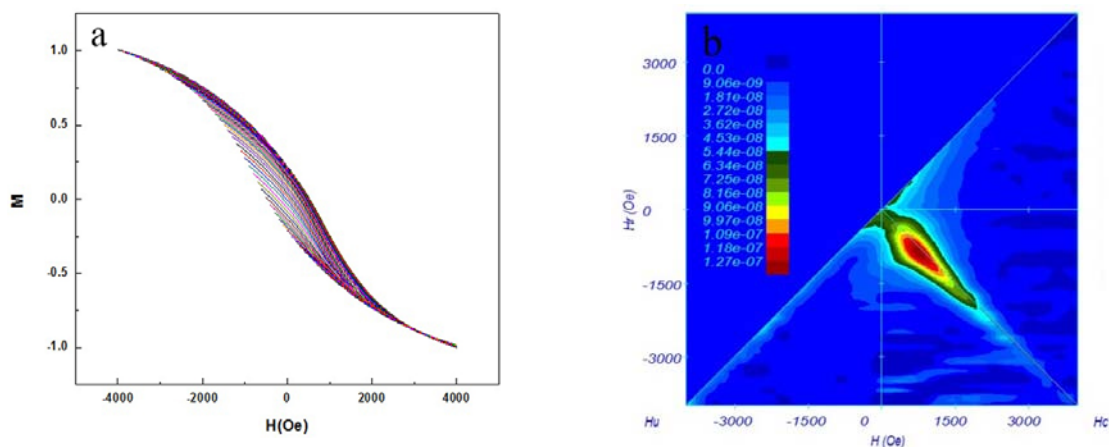


شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف و ب) طیف FT-IR به ترتیب مربوط به نمونه قبل و بعد از بازپخت و (ج) طیف EDS بعد از بازپخت در دمای 700°C .

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°C انجام شد. به طور کلی اساس رسم نمودارهای FORC بر پایه منحنی‌های 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 ΔH_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 cm^{-1} قرار دارد که مربوط به گروه NO_2^- موجود در پیش‌ماده است. همچنین دو قله جذبی در فرکانس‌های 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 cm^{-1} زیر) 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°C .

برهم‌کنشی بودن دستگاه است. تغییر عامل صاف‌کنندگی^۱ (SF) نمودار منجر به تغییر میزان کشیدگی می‌شود. سطح مقطع عبوری از $H_c = 800 \text{ Oe}$ 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°C را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که:

(۱) مقدار نیم‌پهنا در نصف ارتفاع^۲ 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 پذیری 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^۳ [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]:

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

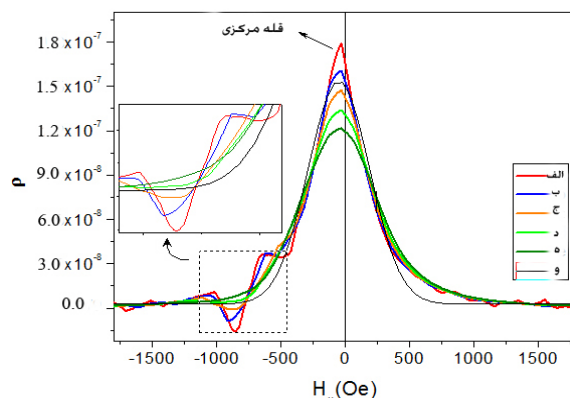
برای رسم منحنی FORC به صورت یک طرح برجسته از توزیع بالا، معمولاً مختصات از $\{H, H_r\}$ به $\{H_u = (H + H_r)/2, H_c = (H - H_r)/2\}$ تغییر داده می‌شود [۱۴].

برای رسم منحنی‌های بازگشتی در این تحقیق، گام کاهش‌ی ۱۰۰ 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 ($H_c = 800 \text{ Oe}$) 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.

۴. نتیجه‌گیری

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.

در این پژوهش موفق شدیم نانوذرات آلیازی 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 Conbhuí, 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.