

تحلیل پارامترهای میدان بلوری و ناهمسانگردی مغناطیسی ترکیبات

 $\text{HoFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$

علی نژاد، محمد رضا - تجبر، ناصر - بدیعیان باغسیاهی، فاطمه

دانشگاه فردوسی مشهد - دانشکده علوم پایه - آزمایشگاه تحقیقاتی حالت جامد

fbadieian@gmail.com

چکیده

ناهمسانگردی مغناطیسی و پارامترهای میدان بلوری ترکیبات $\text{HoFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ ($0 \leq x \leq 11$) با استفاده از مدل دوزیرشبه بررسی شده‌اند. نتایج حاصل نشان می‌دهند که ثابت ناهمسانگردی مرتبه اول زیرشبه فلز واسط (K^{3d}) با افزایش میزان کبالت در ترکیب کاهش یافته و تغییر علامت می‌دهد. علاوه بر این، بزرگی ضرایب میدان بلوری زیرشبه خاکی نادر نیز با افزایش کبالت کاهش می‌یابد. مشاهده می‌شود که ضریب میدان بلوری مرتبه دوم زیرشبه هولمیم (A_2^0) با افزایش کبالت تغییر علامت می‌دهد که با نتایج تجربی تطابق دارد.

مقدمه

ترکیبات بین فلزی $\text{RT}_{11-z}\text{M}_z$ (R یون خاکی نادر، T فلز واسط مانند Co، Fe، Mn و M عنصر غیر مغناطیسی نظیر Ti، Mo، V و . . . که به عنوان پایدارساز به ترکیب افزوده می‌شود) به منظور کاربرد در آهنرباهای دائمی مورد توجه قرار گرفته‌اند. این ترکیبات در ساختار چارگوشی درون مرکزدار ThMn_{12} با گروه فضایی $I\bar{4}/mmm$ بلوری می‌شوند و در هر یاخته یک دو واحد فرمولی از ترکیب مورد نظر وجود دارد [۱ تا ۳].

تاثیر جانمایی کبالت به جای آهن روی خواص مغناطیسی و بلوری ترکیبات $\text{RFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ (R = Y, Tb, Er, Ho) به صورت تجربی، قبلاً مطالعه شده است [۱ و ۴ تا ۸].

از آن جایی که در این ترکیبات (ترکیبات ۱-۱۲) یون خاکی نادر تنها در جایگاه ۲a قرار می‌گیرد در حالی که یون فلز واسط و عنصر پایدارساز مشترکاً جایگاههای بلوری $8f$ ، $8j$ و $8i$ را اشغال می‌کنند [۶ و ۹]، می‌توان یون خاکی نادر و یونهای فلز واسط را به صورت دو زیرشبه مجزا ولی متداخل در نظر گرفت. با توجه به این فرض و به کمک هامیلتونی مدل دو زیرشبه ثابتهای ناهمسانگردی هر یک از زیرشبهها را می‌توان تعیین کرد

مدل

به کمک مدل دو زیرشبه تابع انرژی آزاد سیستم را می‌توان به صورت زیر بازنویسی کرد [۱۰ و ۱۱]:

$$F = n_{RT} \vec{M}_R \cdot \vec{M}_T + E_{an}^R + E_{an}^T - (\vec{M}_R + \vec{M}_T) \cdot \vec{B}_{ext} \quad (1)$$

در این رابطه جمله اول برهم‌کنش تبدالی دو زیر شبکه را نشان می‌دهد و n_{RT} ضریب جفت‌شدگی مولکولی گشتاورهای مغناطیسی دو زیرشبه است، M_R و M_T به ترتیب مغناطش برآیند زیرشبه یون خاکی نادر و فلز واسط

هستند. دو جمله بعدی معرف انرژی ناهمسانگردی هر یک از زیرشبکه‌ها هستند و آخرین جمله انرژی برهم‌کنش زمین میان گشتاور هر یک از زیرشبکه‌ها با میدان خارجی را نشان می‌دهد.

در این کار با توجه به این که نتایج حاصل باید گذار فاز مغناطیسی مرتبه اول (FOMP) منحنیهای مغناطش نمونه‌های پودر همگن ترکیبات $\text{HoFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ را در دمای ۵ کلوین شبیه سازی کنند فرضهای زیر برای ساده‌سازی رابطه (۱) در نظر گرفته شده‌اند.

۱- ناهمسانگردی مغناطیسی صفحه‌ای نادیده گرفته شده است.

۲- انرژی ناهمسانگردی زیرشبکه فلز واسط تا مرتبه اول و زیرشبکه هولمیم تا مرتبه سوم بسط داده شده است.

۳- n_{RT} با استفاده از دمای کوری بر مبنای تقریب میدان متوسط و رابطه زیر قابل محاسبه است [۱۰ و ۱۲]:

$$n_{RT} = \frac{3K_B}{M_T \mu_B} \frac{\sqrt{T_C^R (T_C^R - T_C^Y)} Z_{RT} S_T}{Z_{RT} (S_T + 1) g_R (g_R - 1) J (J + 1)} \quad (2)$$

در این رابطه، T_C^R دمای کوری ترکیب حاوی خاکی نادر مغناطیسی و T_C^Y دمای کوری ترکیب مشابه ولی متشکل از یون غیر مغناطیسی است. Z_{TR} و Z_{RT} به ترتیب تعداد نزدیک‌ترین همسایه‌های نوع T و R جایگاه R و T هستند. S_T شبه اسپین یون فلز واسط است که به صورت نصف گشتاور این یون تعریف می‌شود.

به این ترتیب رابطه (۱) به صورت زیر ساده می‌شود:

$$F = n_{RT} M_T M_R \cos(\theta_R - \theta_T) + \sum_{i=1}^3 K_i^R \sin^{2i} \theta_R + K_1^T \sin^2 \theta_T - B_{ext} M_R \cos(\varphi - \theta_R) - B_{ext} M_T \cos(\varphi - \theta_T) \quad (3)$$

در این رابطه θ_R و θ_T به ترتیب زاویه بین بردار مغناطش زیرشبکه هولمیم و فلز واسط با محور C هستند. φ نیز زاویه بین میدان خارجی (B_{ext}) با محور C است که برابر با 90° در نظر گرفته شده است. با کمینه کردن این رابطه نسبت به θ_R و θ_T در هر میدانی می‌توان به کمک رابطه (۴) مغناطش برآیند به ازای هر میدان را تعیین کرد که در این رابطه θ_R و θ_T زوایای تعادلی هستند.

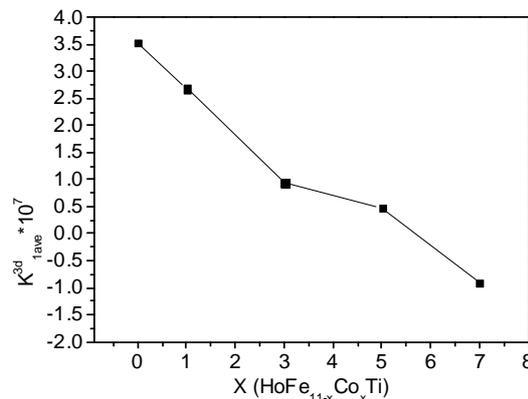
$$M = M_T \cos(\varphi - \theta_T) + M_R \cos(\varphi - \theta_R) \quad (4)$$

برای بدست آوردن ثابتهای ناهمسانگردی به کمک شبیه سازی منحنی مغناطش ترکیب، توسط ثابتهای ناهمسانگردی یک فضای چند بعدی در نظر گرفته می‌شود که هر بعد این فضا منطبق بر یکی از ثابتهای ناهمسانگردی است. این فضا شبکه‌بندی می‌شود و انرژی آزاد در هر یاخته کمینه می‌شود و منحنی مغناطش به دست می‌آید. اگر با منحنی تجربی همخوانی داشت ثابتهای ناهمسانگردی مربوط به این یاخته مناسب هستند و آنها را حفظ می‌کنیم و به سراغ یاخته بعدی می‌رویم. به این ترتیب دسته‌های متفاوتی از ثابتهای ناهمسانگردی به دست می‌آید. در این کار از میانگین ثابتهای ناهمسانگردی به دست آمده استفاده شده است.

نتایج به دست آمده

الف- زیرشبکه فلز واسط

شکل ۱ تغییرات ثابت ناهمسانگردی زیرشبکه فلز واسط با افزایش جانشانی کبالت به جای آهن را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که



شکل ۱: تغییرات ثابت ناهمسانگردی مرتبه اول زیرشبکه فلز واسط با افزایش کبالت.

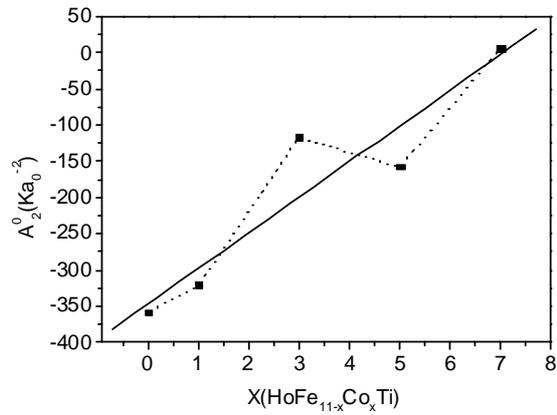
افزایش جانمایی کبالت به جای آهن موجب کاهش ثابت ناهمسانگردی این زیرشبکه می‌شود که با نتایج تجربی پیشین سازگاری خوبی دارد [۵]. این تغییرات را به صورت زیر می‌توان توجیه کرد. گفته شد که آهن و کبالت در ترکیبات ۱-۱۲ در سه جایگاه بلوری ناهمسان ۸i، ۸j و ۸f می‌نشینند. با توجه به رابطه زیر:

$$K_{13d} = K_1^{8i} + K_1^{8j} + K_1^{8f} \quad (5)$$

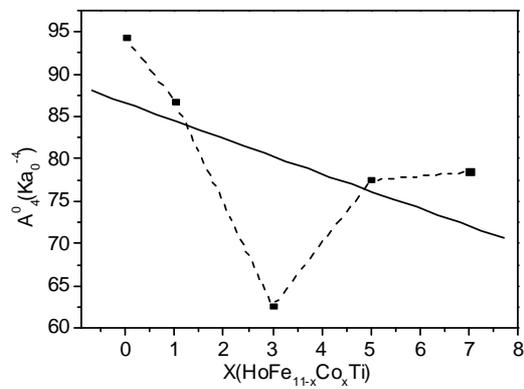
سهم این جایگاهها در ناهمسانگردی کل این زیرشبکه متفاوت است. علاوه بر این سهم جایگاههای ۸j و ۸f منفی است در حالی که سهم جایگاه ۸i در ناهمسانگردی مثبت است [۱۳]. چون شعاع یونی کبالت کوچکتر از آهن است ابتدا جایگاه ۸f را اشغال می‌کند و پس از آن در جایگاههای ۸j و در نهایت در ۸i قرار می‌گیرد، زیرا حجم یاخته ویگنر سایتس این جایگاه کوچکتر است [۱۳] کوچک شدن ثابت ناهمسانگردی با ورود کبالت این نکته را تایید می‌کند که سهم جایگاههای ۸f و ۸j در ناهمسانگردی هنگامی که کبالت را در خود جای داده‌اند نسبت به هنگامی که آهن در آنها نشسته است منفی‌تر است و این باعث می‌شود که سهم مثبت جایگاه ۸i که اتمهای آهن در آن قرار دارند در ناهمسانگردی کل این زیرشبکه کاهش یابد و در نتیجه ثابت ناهمسانگردی کل کوچک شود. هنگامی که جایگاههای ۸f و ۸j تقریباً پر می‌شوند ($x = 7$) سهم منفی این دو جایگاه در ناهمسانگردی بر سهم مثبت جایگاه ۸i که هنوز اتمهای آهن در آن قرار دارند غلبه کرده و باعث منفی شدن ثابت ناهمسانگردی کل می‌شود، بنابراین زیرشبکه فلز واسط در ترکیب $\text{HoFe}_4\text{Co}_7\text{Ti}$ ناهمسانگردی صفحه‌ای خواهد داشت. این رفتار ناهمسانگردی زیرشبکه فلز واسط با آنچه در مورد نوع ناهمسانگردی ترکیب $\text{YFe}_4\text{Co}_7\text{Ti}$ گزارش شده است همخوانی دارد [۴]. چون Y یک یون غیر مغناطیسی است رفتار ناهمسانگردی این ترکیبات ناشی از تاثیر متقابل Fe و Co است [۵].

ب- زیرشبکه هولمیم

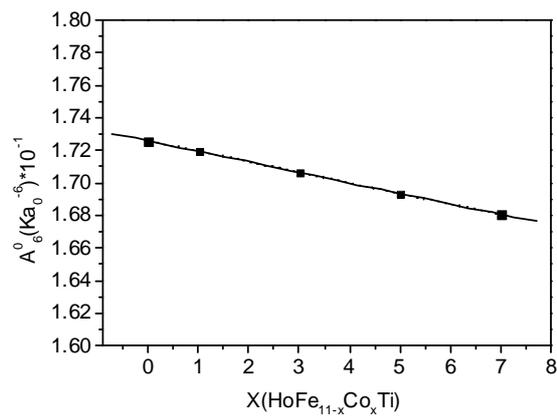
ضرایب میدان بلوری زیرشبکه هولمیم را می‌توان با استفاده از



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۲: تغییرات ضرایب میدان بلوری (الف) مرتبه دوم (ب) مرتبه چهارم و (ج) مرتبه ششم زیر شبکه هولمیم با افزایش جاننشانی کبالت.

ثابت‌های ناهمسانگردی به دست آمده و به کمک روابط مرجع [۱۰] تعیین کرد. شکل‌های ۲ الف تا پ منحنیهای تغییرات این ضرایب را با افزایش جاننشانی کبالت نشان می‌دهند. با توجه به خطوطبرازش شده مشاهده می‌شود که افزایش جاننشانی کبالت به جای آهن باعث کاهش اندازه این ضرایب شده است. در مورد ضریب میدان بلوری مرتبه دوم می‌بینیم که جاننشانی کبالت به جای آهن باعث تغییر علامت آن می‌شود و این ضریب از مقدار $358/6799$ - در ترکیب $HoFe_{11}Ti$ به مقدار $5/761147$ در ترکیب $HoFe_4Co_7Ti$ می‌رسد. این روند با توجه به گزارشاتی مبنی بر تغییر علامت A_2^o در ترکیبات $RFe_{11}Ti$ و $RCo_{11}Ti$ همخوانی دارد. یعنی جاننشانی کبالت به جای آهن در ترکیب $RFe_{11}Ti$ باعث می‌شود که A_2^o از منفی به مثبت تغییر علامت دهد [۱۴]. این تغییر علامت را می‌توان به صورت زیر توجیه کرد.

در مدل بار نقطه‌ای، میدان الکتریکی که هر یک از یونهای ۳d در محل یون خاکی نادر ایجاد می‌کنند برابر با $E(r)=q_{eff}(r)/r^2$ است که r فاصله جایگاه یون فلز واسط تا یون خاکی نادر است و $q_{eff}(r)$ بار موثری است که درون کره‌ای به شعاع r و به مرکزیت فلز واسط قرار گرفته است و علامت آن با فاصله تغییر می‌کند. A_2^o متناسب با مشتق این میدان است ($A_2^o \propto -q_{eff}(r)/r^3$). مثلاً در مجاورت جایگاهی که یون فلز واسط در آن قرار گرفته است تاثیر بار مثبت هسته بیشتر است. با فاصله گرفتن از این جایگاه از یک شعاع بحرانی به بعد که برای عناصر فلز واسط مختلف تفاوت دارد و به الکترونگاتیویته آن بستگی دارد این بار موثر منفی می‌شود. این شعاع بحرانی برای کبالت به دلیل الکترونگاتیویته بیشتر آن کوچکتر است. بنابراین هنگامی که کبالت در جایگاه ۸f و ۸g می‌نشیند با توجه به این که این دو جایگاه کمترین فاصله را تا هولمیم دارند [۱۳] نتیجه می‌گیریم که شعاع بحرانی کبالت از فاصله بین جایگاههای ۸f و ۸g تا هولمیم کوچکتر است. به همین دلیل هولمیم، q_{eff} ناشی از کبالت را منفی می‌بیند در حالیکه q_{eff} آهن مثبت است. در نتیجه افزایش جاننشانی کبالت به جای آهن باعث می‌شود که بار موثر کل نسبت به هنگامی که تمام جایگاهها توسط آهن پر شده است و بار موثر مثبت است کوچکتر شود و A_2^o مثبت تر شود. هنگامی که جایگاههای ۸f و ۸g کاملاً توسط کبالت پر می‌شوند ($HoFe_4Co_7Ti$) بار موثر کل منفی می‌شود و A_2^o را مثبت می‌کند.

جمع بندی

منحنی مغناطش نمونه‌های پودر همگن ترکیبات $HoFe_{11-x}Co_xTi$ برای $0 \leq x \leq 11$ به کمک هامیلتونی مدل دو زیرشبکه شبیه‌سازی شدند و ثابت‌های ناهمسانگردی زیرشبکه هولمیم و فلز واسط در هر یک از آنها تعیین شدند. تطابق نتایج حاصل با کارهای پیشین نشان می‌دهند که فرضهای در نظر گرفته شده درست هستند و می‌توان از ناهمسانگردی صفحه‌ای در این ترکیبات چشمپوشی کرد.

مرجع ها

[1] C. Abadia, P. A. Algarabel, B. Garcia-Landa, M. R. Ibarra, A. del Moral, N. V. Kudrevatykh, P. E. Markin, "Study of the crystal electric field interaction in $RFe_{11}Ti$ single crystals", J. Phys.: Condens. Matter., **10** (1998) 349-361.

- [2] N. Tajabor, D. Fruchart, D. Gignoux, S. Miraglia, L. Motevalizadeh, "Spin reorientation and first order magnetization process in $\text{HoFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ compounds", *J. Magn. Magn. Mater.*, **314** (2006) 122-127.
- [3] K. Yu. Guslienko, E. H. C. P. Sinnecker, R. Grossinger, "Magnetic anisotropy and magnetic phase transitions in $\text{RFe}_{10}\text{Mo}_2$ ($\text{R} = \text{Pr, Nd, Sm, Dy, Ho, Er, Tm}$)", *Phys. Rev. B*, **55** (1997) 380-388.
- [4] Z. F. Gu, D. C. Zeng, Z. Y. Liu, S. Z. Liang, J. C. P. Klaasse, E. Bruck, F. R. de Boer, K. H. J. Buschow, "Spin reorientations in $\text{RFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ compounds ($\text{R} = \text{Tb, Er, Y}$)", *J. Alloys. Compounds.*, **321** (2001) 40-45.¶
- [5] J. L. Wang, N. Tang, B. Fuquan, W. H. Wang, W. Q. Wang, G. H. Wu, F. M. Yang, "A study of the magnetocrystalline anisotropy of $\text{RFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ compounds with $\text{R} = \text{Y}$ and Er ", *J. Phys.: Condens. Matter*, **13** (2001) 1617-1626.¶
- [6] Y. Janssen, J. C. P. Klaasse, E. Bruck, F. R. de Boer, K. H. J. Buschow, J. Kamarad, N. V. Kudrevathykh, "Three-dimensional magnetization process in $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$ ", *Physica B*, **319** (2002) 59-72.
- [7] L. Y. Zhang, E. B. Boltich, V. K. Sinha, W. E. Wallace, "Structure and magnetism of the RTiFe_{11} compounds ($\text{R} = \text{Gd, Tb, Dy, Ho}$ and Er)", *Ieee Transactions on Magnetics*, **25** (1989) 3303-3305.
- [8] A. Apostolov, R. Bezdushnyi, N. Stanev, R. Damianova, D. Fruchart, J. L. Soubeyroux, O. Isnard, "Magnetic properties and magnetic structure of $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$ and its hydrides", *J. Alloys. Compounds.*, **265** (1998) 1-5.
- [9] T. I. Ivanova, S. A. Nikitin, D. V. Tokareva, "The magnetization process, spin reorientation transitions and magnetic domain structure in $\text{DyFe}_{10}\text{CoTi}$ single crystal", *J. Magn. Magn. Mater.*, **238** (2002) 215-220.¶
- [10] J. J. Franse, R. J. Radvanski, "Handbook of Magnetic Materials", vol. 7, ch. 5, edited by K. H. J. Buschow, Elsevier (1993).
- [11] Zhi-dong Zhang, Tong Zhao, X. K. Sun, Y. C. Chuang, "Analysis of a magnetization process based on a two sublattice model" *J. Appl. Phys.*, **71** (1992) 3434-3438.
- [12] J. P. Liu, F. R. de Boer, P. F. de Chatel, R. Coehoorn, K. H. J. Buschow, "On the 4f-3d exchange interaction in intermetallic compound", *J. Magn. Magn. Mater.*, **132** (1994), p. 159-179.
- [13] M. Bacmann, Ch. Baudelet, D. Fruchart, D. Gignoux, E. K. Hlil, G. Krill, M. Morales, R. Vert, P. Wolfers, "Exchange interactions and magneto-crystalline anisotropy in $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$ and parent interstitial compounds", *J. Alloys. Compounds.*, **383** (2004) 166-172.¶
- [14] M. D. Kuz'min, Manuel richter, Helmut Eschrig, K. H. J. Buschow, "Sign reversal of the crystal field anisotropy in Fe-rich vs. Co-rich intermetallics with ThMn_{12} structure: theory", *J. Magn. Magn. Mater.*, **226-230** (2001) 1118-1119.