

بررسی اثر پخش نیتروژن بر ساختار و خواص مغناطیسی

ترکیب‌های $\text{HoFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ متولی زاده، لیلی^۱ - تجبر، ناصر^۲ - علی نژاد، محمدرضا^۲ - فروچارت، دانیل^۳^۱ دانشگاه آزاد اسلامی واحد مشهد^۲ دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم، گروه فیزیک،^۳ فرانسه، گرونوبل، مرکز تحقیقات علوم CNRS

چکیده

در این پژوهش اثر پخش نیتروژن بر ساختار و خواص مغناطیسی ترکیبات $\text{HoFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ بررسی شده است. نتایج تحلیل طرحهای پراش پرتو X نشان می‌دهد که پخش نیتروژن ساختار بلوری ترکیب را تغییر نمی‌دهد. بررسی تغییرات مغناطش اشباع نشان می‌دهد که پخش نیتروژن باعث افزایش قابل توجه مغناطش اشباع در همه دماها می‌شود. همچنین حضور اتم‌های نیتروژن در این نمونه‌ها باعث از بین رفتن گذار FOMP مشاهده شده در نمونه‌های مادر، می‌شود.

مقدمه

خواص ساختاری و مغناطیسی ترکیبات مختلف RFe_{11}Ti در اواسط دهه ۱۹۸۰ مورد بررسی قرار گرفتند [۱]. این مواد ساختار ThMn_{12} دارند و گروه فضایی آنها $I4/mmm$ است. ناهمسانگردی مغناطیسی ترکیبات $\text{YFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ ، $\text{ErFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ و $\text{TbFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ با اندازه‌گیری مغناطش آنها بررسی شده است [۲، ۳]. خواص مغناطیسی ترکیبات $\text{YFe}_{12-x}\text{M}_x$ نیز پیش از این گزارش شده است [۴]. بنابر تحقیقات انجام شده، ترکیب فرومغناطیس $\text{HoFe}_{11}\text{Ti}$ بازجهت‌گیری اسپینی ندارد و در تمام دماهای اندازه‌گیری شده، راستای آسان مغناطیسی آن تغییر نمی‌کند [۵]. در حالی که در دماهای پایین گذار مرتبه اول مغناطیسی (FOMP) نشان می‌دهد [۶]. اثر جانمایی کبالت به جای آهن نیز در این ترکیب مورد بررسی قرار گرفته است و دیده شده است که با افزایش مقدار کبالت در ترکیب $\text{HoFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ ثابت‌های شبکه به طور خطی کاهش می‌یابند. همچنین کبالت باعث افزایش دمای کوری در این ترکیب‌ها می‌شود. بررسی‌های مغناطش این نمونه‌ها نشان دادند که منحنی مغناطش اشباع برحسب مقدار کبالت رفتاری مشابه منحنی پاولی-اسلیتر دارد [۷]. اثر هیدروژن‌دهی بر ساختار و مغناطش این ترکیب‌ها نیز بررسی شده است [۸]. پیش از این اثر پخش نیتروژن، هیدروژن و کربن بر ترکیبات $\text{RFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ با $\text{R} = \text{Tb}, \text{Er}, \text{Y}$ مورد مطالعه قرار گرفته است [۹]. در این مقاله اثر پخش اتم‌های نیتروژن بر ساختار و خواص مغناطیسی ترکیبات $\text{HoFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ بررسی می‌شود.

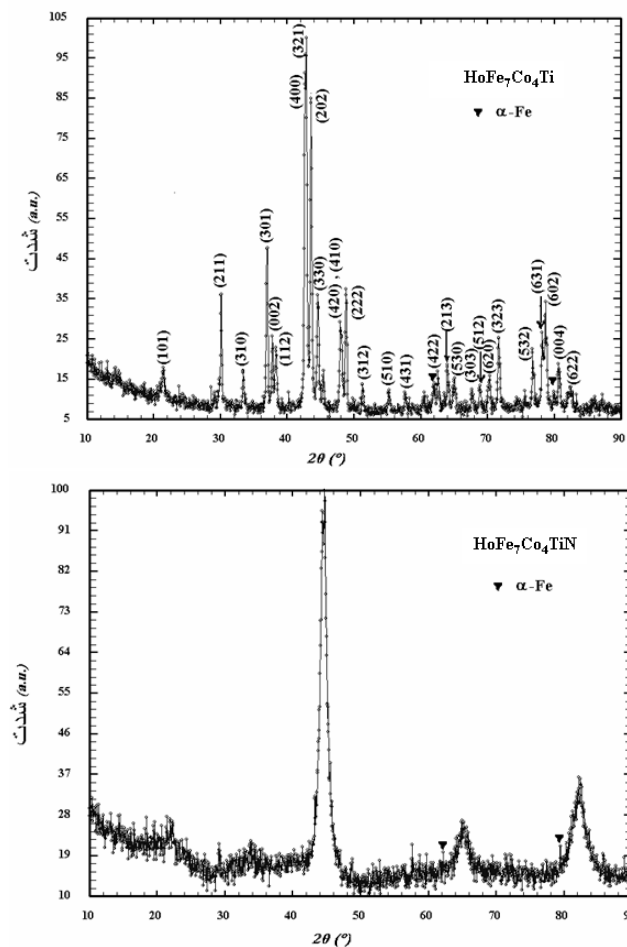
مراحل تجربی

آلیاژهای $\text{HoFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ با استفاده از کوره قوس ذوب آرگون از عناصر سازنده ترکیب (Ho, Fe, Co, Ti) با درجه خلوص ۹۹/۹٪ و در حضور گاز خالص آرگون تهیه شدند. برای همگنی، نمونه‌ها در یک لوله کوارتز حاوی

گاز آرگون با فشار کم قرار داده شد و سپس برای مدت ۱۰ روز در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد تحت بازیخت قرار گرفتند. برای نیتروژن دهی نمونه‌ها، از روش واکنش فاز گازی استفاده شد. بدین منظور ابتدا نمونه‌ها در حضور الکل و تا قطر کمتر از $50 \mu\text{m}$ به وسیله یک هاون دستی پودر شدند. سپس پودر حاصل در یک لوله کوآرتز ریخته شده و در اتوکلاو قرار داده شد. برای تخلیه اتوکلاو از هوا چندین بار گاز مورد نظر در اتوکلاو پمپ و تخلیه شد. شرایط کار برای نیتروژن دهی فشار حدود ۲۰ بار، دما 410°C و میانگین مدت زمان ۲۵ ساعت در نظر گرفته شده است. ساختار بلوری نمونه‌های مادر و نیتريد نمونه‌ها در دمای اتاق و به روش معمول پراش پرتو X از پودر و با تابش $\text{Cu}_K\alpha$ بررسی شدند. تغییرات مغناطش نمونه‌ها با استفاده از دستگاه ESM و در بازه دمایی ۵ تا ۳۰۰ کلوین و میدان مغناطیسی صفر تا ۱۰ تسلا مورد بررسی و آزمایش قرار گرفت.

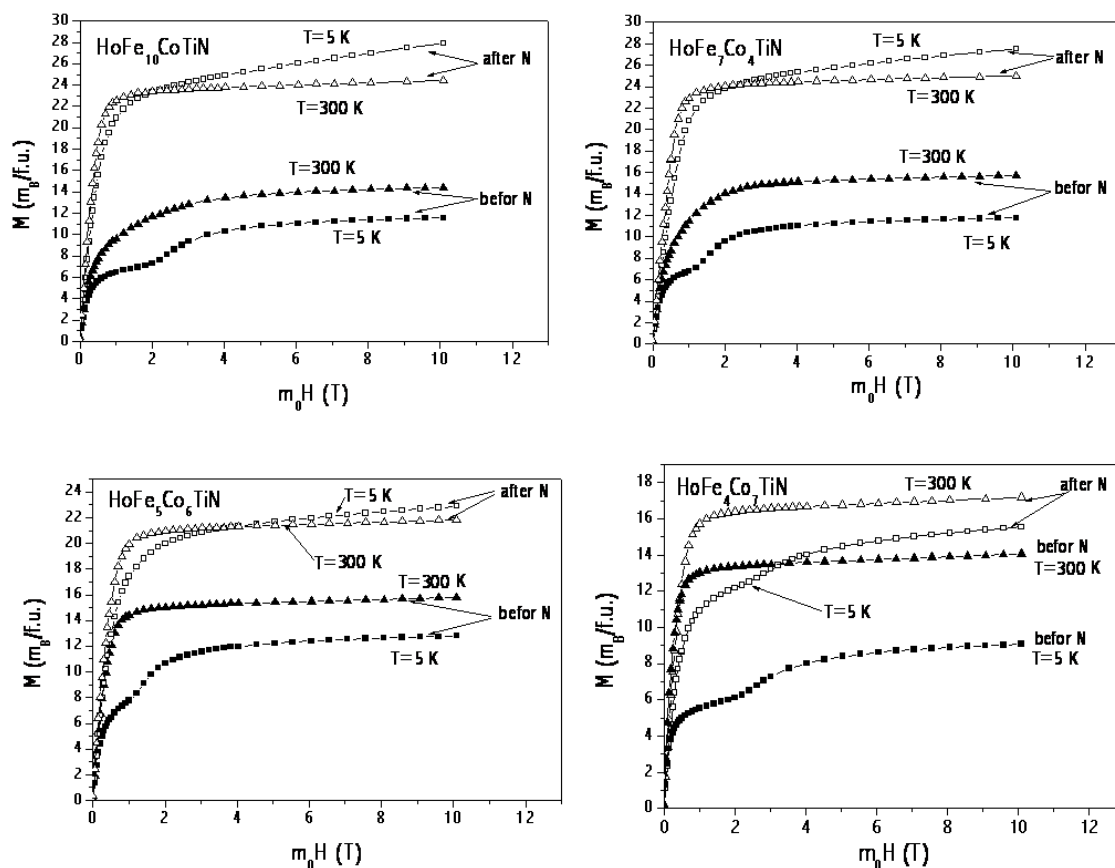
نتایج و بحث

پراش پرتو X همه نمونه‌ها تهیه شد. شکل ۱ الگوهای پراش پرتو X نمونه $\text{HoFe}_v\text{Co}_4\text{Ti}$ را پیش و پس از افزودن ناخالصی نیتروژن نشان می‌دهند.

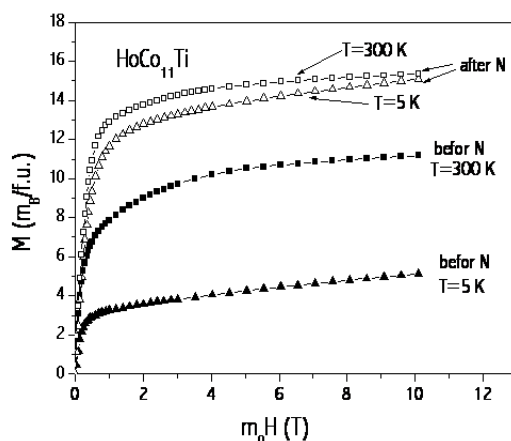


شکل ۱ الگوهای پراش پرتو X مربوط به ترکیب $\text{HoFe}_v\text{Co}_4\text{Ti}$ و نیتريد آن.

این الگوها به عنوان نمونه‌ای از الگوهای پر اش همه ترکیب‌ها در اینجا آورده شده‌اند. نتایج حاصل از پر اش پرتو X نمونه‌های مادر نشان می‌دهند که ساختار بلوری تمام نمونه‌های تهیه شده، چارگوشی درون مرکزدار با گروه فضایی $I4/mmm$ است. همانطور که در شکل ۱ دیده می‌شود در اثر نیتروژن دهی تعداد قله‌های پر اش، کاهش یافته و قله‌ها پهن می‌شوند. به همین دلیل تعیین میزان تغییر ثابت‌های شبکه در اثر نیتروژن دهی امکان پذیر نبود. مغناطش نمونه‌ها پیش و پس از نیتروژن دهی در دماها و میدان‌های مختلف اندازه‌گیری شد. بررسی منحنی‌های مغناطش نمونه‌های مادر نشان می‌دهد که این نمونه‌ها در دماهای کمتر از ۱۰۰ کلوین، بجز نمونه $\text{HoCo}_{11}\text{Ti}$ یک گذار مغناطیسی مرتبه اول، FOMP، را در دماهای پایین تجربه می‌کنند اما چنین گذاری در نیتريد نمونه‌ها دیده نمی‌شود. برای مقایسه، منحنی تغییرات مغناطش نمونه‌ها در دو دمای ۵ K و ۳۰۰ K، پیش و پس از پخش نیتروژن در شکل ۲ ارائه شده است. در شکل ۲ به خوبی دیده می‌شود که نیتروژن باعث از بین رفتن این گذار شده است. این رفتار نمونه‌ها مانند رفتار آنها در اثر هیدروژن دهی است و از تغییر انرژی مغناطیسی نمونه‌ها در اثر ورود این اتم‌ها به داخل شبکه ناشی می‌شود [۸].

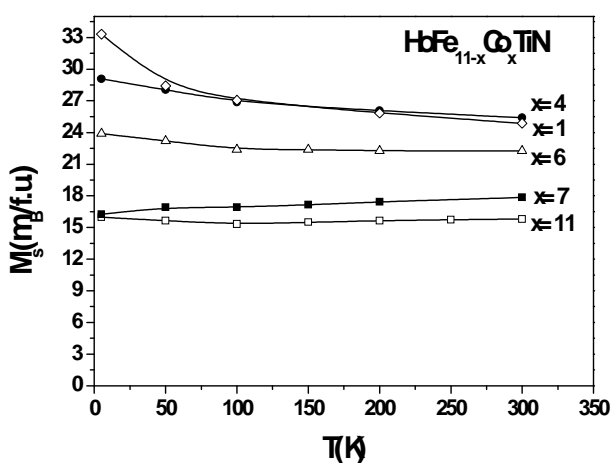


شکل ۲ منحنی‌های تغییرات مغناطش نمونه‌های $\text{HoFe}_{11-x}\text{Co}_x$ ($x = 1, 4, 6, 7, 11$) و نیتريد آنها بر حسب میدان در دماهای ۳۰۰ K و ۵ K



ادامه شکل ۲

همچنین دیده می‌شود که مغناطش اشباع این نمونه‌ها با ورود نیتروژن به میزان بالایی افزایش یافته است به طوری که مغناطش اشباع نمونه $\text{HoFe}_{10}\text{CoTi}$ در دمای اتاق پس از نیتروژن‌دهی ۶۷٪ افزایش یافته است. مغناطش اشباع نیتريد نمونه‌ها بر حسب دما و برای مقادير مختلف کبالت در شکل ۳ رسم شده است. دیده می‌شود که مغناطش اشباع نیتريد دو نمونه $\text{HoCo}_{11}\text{Ti}$ و $\text{HoFe}_4\text{Co}_7\text{Ti}$ با شیب کمی نسبت به دما افزایش می‌یابد ولی مغناطش اشباع بقیه نمونه‌ها با دما اندکی کاهش می‌یابند. این در حالیست که در نمونه‌های مادر، مغناطش اشباع همه نمونه‌ها با افزایش دما، افزایش می‌یابد [۷]. در توجیه رفتار متفاوت تغییرات مغناطش اشباع نیتريد نمونه‌ها با نمونه‌های مادر باید گفت که در این نمونه‌ها با ورود نیتروژن، جفت‌شدگی‌های پادفرومغناطیس بین اتم‌های Ho و فلز واسط شکسته شده و گشتاور مغناطیسی اتم‌های ۳d و Ho هم‌سو می‌شوند. این امر باعث افزایش زیاد مغناطش اشباع در همه دماها می‌شود. اما از آنجایی که با افزایش دما گشتاور مغناطیسی Ho کم می‌شود [۱۰] در نتیجه با بالا رفتن دما مغناطش اشباع در ترکیب‌های با $x = 1, 4, 6$ کاهش می‌یابد.



شکل ۳ منحنی تغییرات مغناطش اشباع نیتريد نمونه‌ها بر حسب دما و برای مقادير مختلف کبالت، x.

مغناطش اشباع نیتريد نمونه‌ها در دمای ۵ K با فرض اینکه گشتاور مغناطیسی اتم‌های 3d و اتم‌های Ho پس از نیتروژن‌دهی ثابت بماند و تنها جفت شدگی‌های پادفرومغناطیس به فرومغناطیس تبدیل شود، محاسبه شد. مقادیر محاسبه شده به همراه مقادیر تجربی در جدول ۱ ارائه شده است. در این جدول همچنین مغناطش اشباع نمونه‌های مادر آورده شده است.

جدول ۱: مغناطش اشباع نمونه‌های مادر و نیتريد آنها در دو دمای ۵ و ۳۰۰ کلون و مغناطش اشباع محاسبه شده برای دمای ۵ کلون.

ترکیب	M_s ($\mu_B/f.u.$) پیش از نیتروژن‌دهی	M_s ($\mu_B/f.u.$) پس از نیتروژن‌دهی	M_s ($\mu_B/f.u.$)*
$HoFe_{10}CoTi$	۱۱,۹۶	۳۰,۰۰	۳۰,۷۴
$HoFe_7Co_4Ti$	۱۲,۰۶	۲۹,۰۹	۳۰,۸۵
$HoFe_5Co_6Ti$	۱۳,۱۲	۲۳,۸۹	۳۱,۴
$HoFe_4Co_7Ti$	۹,۴۳	۱۶,۲۵	۲۸,۳۲
$HoCo_{11}Ti$	۵,۸۴	۱۵,۹۶	۲۴,۵۸

* محاسبه شده برای نیتريد نمونه‌ها با فرض آرایش موازی گشتاورها.

از جدول ۱ دیده می‌شود که در دو نمونه $HoFe_{10}CoTi$ و $HoFe_7Co_4Ti$ نتایج محاسباتی با نتایج تجربی مغناطش اشباع سازگار است. اما با افزایش کبالت برای نمونه‌های با $x > 6$ مغناطش اشباع محاسبه شده بزرگتر از مقدار تجربی است. این امر به خاطر آن است که نتایج محاسبه شده با این فرض به دست آمده که در حضور نیتروژن، همه جفت-شدگی‌های پادفرومغناطیس به فرومغناطیس تبدیل شوند ولی مقادیر گشتاور مغناطیسی اتم‌های 3d و اتم‌های Ho تغییر نکرده و همان مقادیر پیش از نیتروژن‌دهی را داشته باشند. این در حالیست که حضور نیتروژن در شبکه بلوری از یک سو هم بر گشتاور مغناطیسی اتم‌های 3d و هم بر گشتاور مغناطیسی اتم‌های Ho اثر می‌گذارد و از سوی دیگر باعث شکستن همه جفت شدگی‌های پادفرومغناطیس نمی‌شود [۱۱، ۱۲]. علاوه بر این میزان جذب متفاوت نیتروژن در این ترکیب‌ها، عامل دیگری در به وجود آمدن این اختلاف است.

نتیجه گیری

ترکیبات $HoFe_{11-x}Co_xTi$ نیتروژن‌دهی شدند. نیتروژن ساختار ترکیبات را تغییر نمی‌دهد. بررسی‌های مغناطش نشان می‌دهد که ورود اتم‌های نیتروژن باعث از بین رفتن گذار مرتبه اول می‌شود. مغناطش اشباع نمونه‌ها نیز در اثر نیتروژن‌دهی به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد.

مراجع

[1] L.Y.Zhang, E.B. Boltich, V.K. Sinha, W.E. Wallace, "Structure and magnetism of the $RFe_{11}Ti$ compounds ($R = G, Tb, Dy, Ho$ and Er)", *IEEE Trans. On Magn.* **25** (1989) 3303.

- [2] J. L. Wang, N Tang, B Fuquan, W. H. Wang, W.Q. Wang, G. H. Wu and F. M. Yang, "A study of the magnetocrystalline anisotropy of $RFe_{11-x}Co_xTi$ compounds with $R = Y$ and Er ", *J. Condens. Matter* **13** (2001) 1617.
- [3] T.I. Ivanovna, Y.G. Pastushenkov, K.P. Skokov, I.V. Telegina, I.A. Tskhaadze, "Spin-reorientation transitions and magnetic anisotropy in $TbFe_{11-x}Co_xTi$ compounds", *J. Alloys. Compounds* **280** (1998) 20.
- [4] R. Coehoorn, "Electronic structure and magnetism of transition-metal-stabilized $YFe_{12-x}M_x$ intermetallic compounds", *Phys. Rev. B* **41** (1990) 11790.
- [5] A. Apostolov, R. Bezdushnyi, N. Stanev, R. Damianova, D. Fruchart, J. L. Soubeyrou, O. Isnard, "Magnetic properties and magnetic structure of $HoFe_{11}Ti$ and its hydrides", *J. Alloys. Compounds* **265** (1998) 1-5.
- [6] Y. Janssen, J.C.P. Klaasse, E. Bruck, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow, J. Kamarad, N.V. Kudrevathykh, " three-dimentional magnetization process in $HoFe_{11}Ti$ " , *Phasica B* **319** (2002) 59.
- [7] N. Tajabor, D. fruchart, D. Gignoux, S. Miraglia, L. Motevalizadeh, "Spin reorientation and first-order magnetisation process in $HoFe_{11-x}Co_xTi$ compounds", *J. Magn. Magn. Magn.* **314** (2007) 122.
- [8] N. Tajabor, M. R. Alinejad, L. Motevalizadeh, D. Fruchart, E. K. Hlil, D. Gignoux, S. Miraglia, "Influence of hydrogenation on structure and magnetic properties of $HoFe_{11-x}Co_xTi$ " , *J. Alloys Compounds* (2007), doi: 10.1016/j.jallcom.2007.04.213.
- [9] Z.F. Gu, D.C. Zexg, Z.Y. Liu, S.Z. Liazg, J. C.P. Klaasse, E. Bruck, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow, "Spin reorientations in $RFe_{11-x}Co_xTi$ compounds ($R = Tb, Er, Y$)", *J. Alloys. Compounds* **321** (2001) 40-45.
- [10] A. Apostolov, R. Bezdushnyi, N. Stanev, R. Damianova, D. Fruchart, J. L. Soubeyrou, O. Isnard, "Magnetic properties and magnetic structure of $HoFe_{11}Ti$ and its hydrides", *J. Alloys. Compounds.*, **265** (1998) 1-5.
- [11] R.Vert, D. Fruchart, D. Gignoux, R. V. SRolozdra, "On the new $RFe_{11.35}Nb_{0.65}$ ($R =$ rare earth metals) alloys and their related hydrides and carbides", *J. Phys.: Condens. Matter.*, **11** (1999) 2051-2057.
- [12] R. Vert, *Thèse de l'université J. Fourier*, Grenoble, 1999.