

## ساختار بلوری و خواص مغناطیسی ترکیبات $RFe_{1-x}V_xZ$ ( $R = Y, Nd$ و $Z = H, N$ )

ناصر تجبر<sup>۱</sup>، حسن خندان فدافن<sup>۲</sup> و محمدرضا علی‌نژاد<sup>۱\*</sup>

۱. مشهد، میدان آزادی، پردیس دانشگاه فردوسی، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک

۲. گرگان، دانشگاه گلستان، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک

پست الکترونیکی: tajabor@ferdowsi.um.ac.ir

(دریافت مقاله: ۸۶/۱۲/۷ ؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۷/۶/۱۹)

### چکیده

در این تحقیق ترکیبات هیدروژنه و نیتروژنه  $YFe_{1-x}V_x$  و  $NdFe_{1-x}V_x$  به روش واکنش فاز جامد-گاز ساخته و خواص ساختاری و مغناطیسی آنها مطالعه شد. نتایج پراش پرتو X نشان می‌دهند که نمونه‌های ساخته شده تا حد بهتر از ۹۵٪ تک‌فازند، که این خلوص پس از هیدروژن‌دهی بهبود نیز می‌یابد. نفوذ نیتروژن موجب ناپایداری ساختار بلوری و خرد شدن آن می‌شود، که ناشی از جایگیری اتمهای نیتروژن به جای اتمهای آهن در ساختار بلوری است. به علاوه، راستای آسان مغناطیسی همه نمونه‌ها در دمای اتاق منطبق بر محور C یاخته چارگوشی است. نتایج اندازه‌گیریهای ترمومغناطیسی نشان می‌دهند که بازیخت نمونه‌ها در دماهای بالاتر از  $1000^\circ C$  موجب گسترش فاز ناخالصی ۲-۱۷ در نمونه‌های ساخته شده می‌شود. پذیرفتاری مغناطیسی dc نمونه  $NdFe_{1-x}V_x$  نشان‌دهنده وجود یک گذار فاز در حدود  $T_{SR} = 117 K$  است. از بررسی منحنی مغناطش، میدان ناهمسانگردی و ثابتهای ناهمسانگردی مرتبه اول و دوم استخراج شدند که در مورد ترکیب  $YFe_{1-x}V_x$  در تمام گستره دمایی، بتدریج با افزایش دما کاهش می‌یابند. اما برای ترکیب  $NdFe_{1-x}V_x$ ، میدان و ثابتهای ناهمسانگردی از یک بیشینه در دمای حدود  $200 K$  گذشته و آنگاه روال مورد انتظار کاهش دمایی را پی می‌گیرند.

واژه‌های کلیدی: مغناطش، ناهمسانگردی مغناطیسی، بازجهت‌گیری اسپینی، واکنش جامد-گاز

### ۱. مقدمه

ساختار  $ThMn_{12}$  مربوط به این ترکیبات در شکل ۱ نشان داده شده است. این ساختار با ساختار  $CaCu_5$ ، که متعلق به ترکیبات فرومغناطیس کاملاً شناخته شده  $SmCo_5$  است، رابطه تنگاتنگی دارد. در واقع، با جانشانی هر اتم خاکی نادر با یک جفت دمبلی شکل از اتمهای فلز واسط (T) در ساختار  $CaCu_5$  طبق رابطه زیر، ساختار  $ThMn_{12}$  حاصل می‌شود:

$$2RT_5 - R + 2T = RT_{12} .$$

یاخته قراردادی شبکه بلوری  $ThMn_{12}$  شامل ۲۶ اتم (دو فرمول  $RFe_{12}$ ) است که بر چهار جایگاه متمایز از نظر بلورشناسی توزیع شده‌اند. اتمهای خاکی نادر جایگاه  $2a$  (۰،۰،۰)

ترکیبات  $RFe_{12-x}M_x$  که در آن، R نشانگر یکی از عناصر خاکی نادر یا Y است و M نماینده شبه فلزی است که جهت پایداری ساختار به جای آهن جانشانی شده است، در ساختار چارگوشی درون مرکزدار  $ThMn_{12}$  با گروه فضایی  $I4/mmm$  شکل می‌گیرند. عنصر M می‌تواند یکی از عناصر واسط  $3d$  (مثل Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Sn, Sb, Te, W, Mo, Nb, Ta, Hf, Zr, Y, Th, U, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr) و یا عناصر sp (Al, Si, Ge, As, Se, Te, Sn, Pb, Bi, Po, At, Rn) باشد. ظرفیت جانشانی این عناصر به جای آهن (بیشینه x در فرمول شیمیایی) به عنصر M بستگی دارد، که در مورد  $M = V$ ، x بین ۱/۳ تا ۴ است [۱].

\* همکار ارجمند جناب آقای دکتر محمدرضا علی‌نژاد در تاریخ ۱۳۸۷/۳/۱۱ به رحمت ایزدی پیوست.

و از سوی دیگر مطالعه خواص فیزیکی آن را نسبتاً آسان می‌سازد.

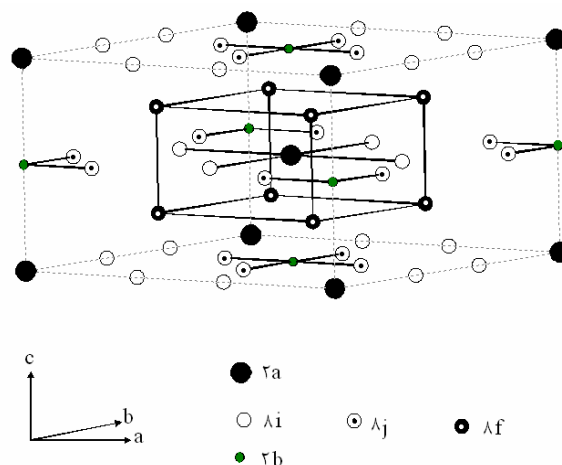
به دنبال شناسایی ترکیبات  $RFe_{12-x}M_x$  در سال ۱۹۸۱، یانگ<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۱۹۹۰ گزارش کردند که ترکیب  $RFe_{11}Ti$  متعلق به خانواده ۱-۱۲ می‌تواند اتم نیتروژن را در شرایط خاصی جذب کند [۵]. از آنجا که آرایش اتم نیتروژن نه تنها دمای کوری را به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش داد (حدود ۲۰۰ K)، بلکه بشدت موجب بهبود ناهمسانگردی مغناطیبولوری و نظم فرومغناطیسی شد، لذا اثر جاننشانی اتمهای H، N و C بر خواص این ترکیبات به طور گسترده‌ای مورد توجه قرار گرفت.

در مجموعه ترکیبات  $RFe_{12-x}M_x$ ، ترکیب  $NdFe_{12-x}V_x$  خواص مغناطیسی ذاتی بهتری را از خود نشان داده است، به طوری که ترکیب نیتروژنه آن به عنوان انتخاب مناسبی جهت تولید آهنربای دائمی معرفی شده است [۶]. در این ترکیب، ناهمسانگردی مغناطیسی زیرشبکه (۴f) Nd در صفحه است، در حالی که زیر شبکه (۳d) Fe ناهمسانگردی محوری دارد. رقابت این دو نوع ناهمسانگردی با افزایش دما منجر به گذار بازجهتگیری اسپینی از صفحه قاعده یاخته بلوری به سمت امتداد c می‌شود [۷]. رقابت دو نوع ناهمسانگردی آثار قابل ملاحظه‌ای در خواص مغناطیبولورستیکی این ترکیبات دارد که در مرجع [۸] مطالعه شده است.

در این تحقیق، ضمن بررسی ساختار بلوری و خواص مغناطیسی دو ترکیب  $YFe_{10}V_2$  و  $NdFe_{10}V_2$ ، اثر نفوذ اتمهای کوچک H و N بر ساختار و خواص مغناطیسی آنها مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

## ۲. روشهای تجربی

آلیاژهای اولیه  $YFe_{10}V_2$  و  $NdFe_{10}V_2$  با ذوب مخلوط موازنه شیمیایی عناصر سازنده در یک کوره القایی و در حضور گاز آرگون در آزمایشگاه بلورشناسی مرکز تحقیقاتی CNRS گرونوبل-فرانسه تهیه شدند. آلیاژهای حاصل پس از پوشش با ورقه تانتالیم



شکل ۱. یاخته یک شبکه بلوری  $ThMn_{12}$  متعلق به ترکیبات  $RFe_{12-x}M_x Z_y$

و اتمهای آهن جایگاههای  $8f (0, 2/5, 0, 2/5)$ ،  $8f (0, 2/5, 0, 0)$ ،  $8j (x \approx 0, 2/8, 0, 0)$  و  $8i (x' \approx 0, 3/6, 0, 0)$  را اشغال می‌کنند. بر اساس تحلیل‌های پراش پرتو X و نوترون، اغلب عناصر پایدار ساز (از جمله V، Mo، Ti) ترجیحاً در جایگاههای  $8i$  سپس در جایگاههای  $8j$  و  $8f$  جایگزین اتمهای آهن می‌شوند [۲ تا ۴]. افزون بر این، در این ساختار جایگاه بلوری دیگری موسوم به  $2b (0, 0, 0, 0)$  نیز وجود دارد که اتمهای سبک H، N و C در آن جای گرفته و ترکیباتی با اتمهای بینابینی از این خانواده با فرمول شیمیایی  $RFe_{10}V_2Z_y$  را می‌سازند. نتایج نشان داده‌اند که گرچه بیشترین مقدار y برای نفوذ اتمهای H به درون ساختار بلوری این ترکیبات برابر با یک است اما، مقدار y برای اتمهای C و N می‌تواند تا حدود ۲٫۵ افزایش یابد، که در این صورت اتمهای مزاد بر ظرفیت جایگاه  $2b$ ، جایگزین اتمهای آهن شده و ناپایداری ساختار بلوری را در پی دارند [۴].

ترکیبات  $RFe_{12-x}M_x$  دمای کوری نسبتاً بالا و گشتاور مغناطیسی بزرگی دارند که برای ساخت آهنرباهای دائمی با ارزشند [۵ و ۶]. از دیگر ویژگیهای این ترکیبات می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: ناهمسانگردی تک‌محوری قوی در ناحیه دمای اتاق، سادگی ساختار بلوری و پایین بودن هزینه تولید آهنربا از آنها نسبت به سایر ترکیبات مغناطیسی. سادگی ساختار بلوری از یک سو تشکیل فاز ۱-۱۲ را تسریع می‌کند،

رابطه زیر به دست آمد:

$$H_a = (2K_1 + 4K_2) / M_s \quad (1)$$

به منظور تعیین راستای آسان مغناطیسی در دمای اتاق، از پراش پرتو X استفاده شد. به این ترتیب که الگوی پراش پرتو X نمونه‌های پودری همگن و همسانگرد با الگوی پراش نمونه‌های متناظر که با رزین مخلوط و به شکل قرصی نازک تحت میدان مغناطیسی خارجی  $0.5 T$  در راستای عمود بر مقطع قرص جهت داده شده بودند، مقایسه شد و پس از بررسی قله‌های پراشی ناپدید شده و تقویت شده، راستای آسان مغناطیسی تعیین گردید. مطالعات ترمومغناطیسی با اندازه‌گیری مغناطش دمای بالا به وسیله یک دستگاه مغناطومتر خودکار و در مقیاس دلخواه انجام شد.

### ۳. نتایج و بحث

شکل ۲ الگوهای پراش پرتو X از دو نمونه  $YFe_{10}V_7$  و  $NdFe_{10}V_7$  را پیش و پس از اعمال ناخالصیهای هیدروژن و نیتروژن نشان می‌دهد. تحلیل این الگوها با استفاده از نرم افزار Celref نشان داد که شدیدترین قله‌های پراشی منطبق بر ساختار چارگوشی  $ThMn_{12}$  (گروه فضایی  $I4/mmm$ ) هستند که به ترکیبات مورد نظر مربوط می‌شوند. برچسب میلر صفحات بلوری مربوط به ساختار چارگوشی  $ThMn_{12}$  در محل قله‌های پراشی مربوطه آمده است. همچنین الگوهای پراش بروشنی نشان‌دهنده وجود مقادیر جزئی از فازهای فرعی  $\alpha-Fe$  و  $R_2Fe_{17}$  در کنار فاز اصلی  $RFe_{10}V_7$  هستند، که شدیدترین قله پراشی مربوط به این دو فاز نیز روی منحنیها مشخص شده است. از مقایسه سطح زیر شدیدترین قله پراشی، درصد فاز ۱-۱۲ در تمام نمونه‌ها بهتر از حدود ۹۵٪ برآورد می‌شود. آنچه در نگاه اول قابل ملاحظه است، اثر چشمگیر اتمهای نیتروژن بر ساختار بلوری هر دو ترکیب، به ویژه ترکیب  $YFe_{10}V_7$  است، به نحوی که ساختار بلوری پس از نفوذ اتمهای N، ناپایدار شده و به بلورکهای ریز می‌شکند. این تغییر شکل که در نتایج پراش نوترون نیز به طور مشابهی دیده شده است، به تغییر انرژی پیوندی بلور نسبت داده می‌شود [۱۰]. بدین ترتیب که اتمهای ناخالصی نیتروژن ابتدا تا کمتر از یک اتم بر واحد

به مدت ۲۴ ساعت در کوره خلأ با فشار  $10^{-7}$  torr و در دمای  $960^\circ C$  بازپخت شدند. این آلیاژها در حضور الکل و تا قطر کمتر از  $200 \mu m$  پودر شدند. عملیات هیدروژن‌دهی پودرها در دمای  $250^\circ C$  و فشار ۶ barr و عملیات نیتروژن‌دهی آنها در دمای  $400^\circ C$  و فشار ۲۰ barr هر کدام به مدت ۴۸ ساعت انجام گرفت. تعداد اتمهای H و N نفوذی (مقدار y در فرمول شیمیایی) به روش جرم‌سنجی با دقت  $10^{-4}$  gr برآورد شد.

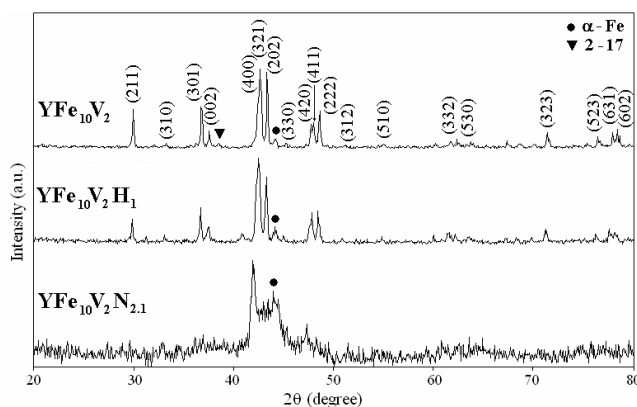
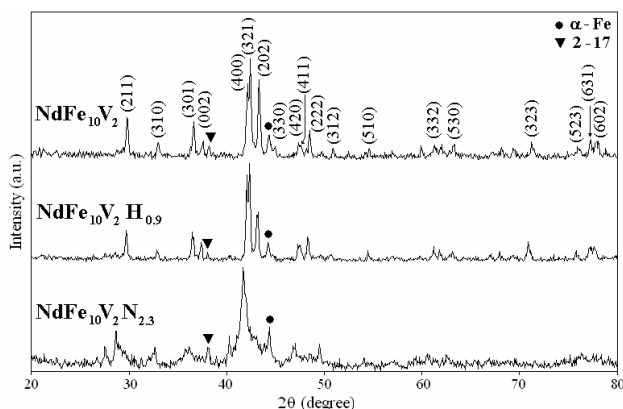
ترکیب فازی نمونه‌ها به وسیله پراش پرتو X با تابش  $K_{\alpha}$ -Fe و قدرت تفکیک زاویه  $0.5^\circ$  از روی نمونه‌های پودری شکل، در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. تحلیل الگوهای پراش پرتو X و مقایسه آنها با ساختارهای بلوری جهت استخراج پارامترهای شبکه به کمک نرم‌افزار Celref محصول موسسه تحقیقاتی LMGP گرونوبل - فرانسه انجام شد.

برای اندازه‌گیری مغناطش، قطعاتی استوانه‌ای شکل به قطر ۵ mm از مخلوط پودری ترکیب و رزین به نسبت وزنی مشخص تهیه و در میدان مغناطیسی خارجی  $0.5 T$  به موازات محور استوانه یا مقطع آن نگه داشته شد تا رزین خشک شود. مغناطش نمونه‌های استوانه‌ای جهت داده شده در بازه دمایی ۵ تا  $300 K$  و میدانهای خارجی تا  $10 T$ ، که موازی با محور استوانه اعمال می‌شد، توسط دستگاه ESM<sup>۱</sup> اندازه‌گیری شد. این اندازه‌گیریها در هر دما برای دو حالت میدان خارجی عمود بر  $(H \perp M)$  و موازی با  $(H \parallel M)$  مغناطش نمونه، تکرار شدند. مغناطش اشباعی نمونه‌ها ( $M_s$ ) در هر دما از برونیابی منحنی مغناطش بر حسب عکس مجذور میدان خارجی  $(1/H^2)$  به ناحیه میدان بالا، یعنی ناحیه‌ای که  $1/H^2$  به سمت صفر میل می‌کند، استخراج شد. با توجه به غیرمغناطیسی بودن یونهای  $Y^{3+}$ ، مغناطش زیرشبکه Nd از اختلاف مغناطش اشباعی ترکیبات  $YFe_{10}V_7(N,H)_y$  با  $NdFe_{10}V_7(N,H)_y$  محاسبه شد. ثابتهای ناهمسانگردی  $K_1$  و  $K_2$  به روش رام-گانت<sup>۲</sup> که صورت اصلاح شده روش ساک اسمیت-تامپسون<sup>۳</sup> است، تعیین شد [۷ و ۹]. سپس میدان ناهمسانگردی  $H_a$  در هر دما، به کمک

۱. Extracting Sample Magnetometer

۲. Ram and Gaunt

۳. Sucksmith and Thompson



شکل ۲. الگوهای پراش پرتو X مربوط به ترکیبات  $YFe_{10}V_2$  و  $NdFe_{10}V_2$  پیش و پس از نفوذ H و N. طبق انتظار، قله‌های پراش اصلی فازهای فرعی آهن و ۲-۱۷ نیز در شکلها مشخص شده‌اند.

فازهای فرعی شده است. این در حالی است که در مورد نیتروژن‌دهی، به خاطر کاهش نظم بلوری و پهن شدن قله‌های پراشی، نمی‌توان اطلاعاتی در این زمینه از الگوهای پراش استخراج کرد. لازم به ذکر است که وجود فازهای فرعی در نمونه‌ها اثر آشکاری روی تشخیص دمای گذار بازجفتگیری اسپینی، میدان ناهمسانگردی و دمای کوری نداشته و تنها برای تعیین میزان دقیق مغناطش اشیاعی نمونه باید در نظر گرفته شوند [۱۱].

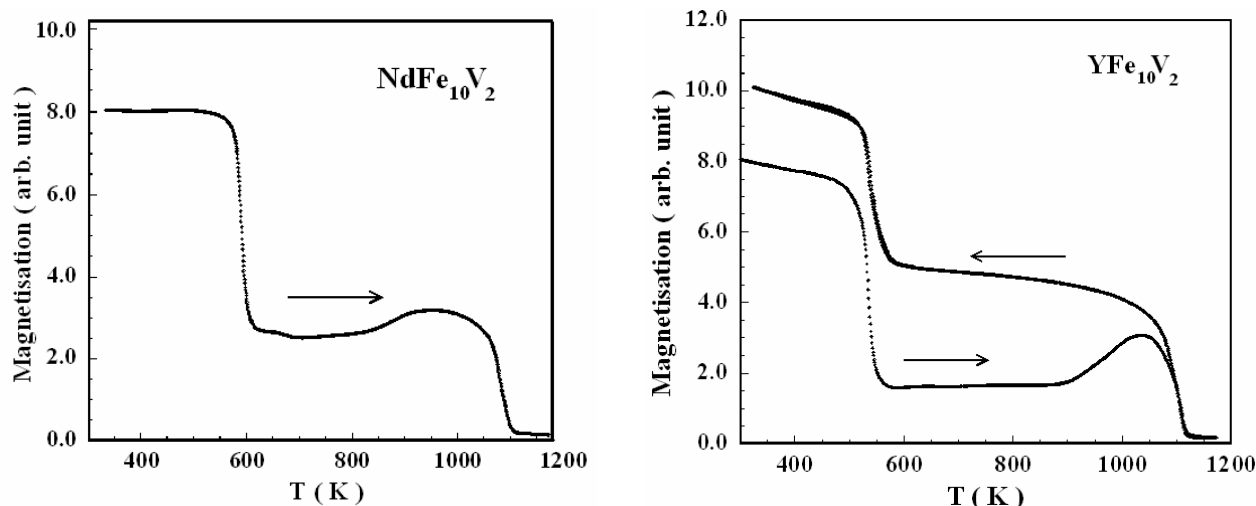
پارامترهای شبکه‌ای به دست آمده از الگوهای پراش پرتو X در جدول ۱ ارائه شده‌اند که با گزارشهای قبلی سازگارند [۱۱] تا [۱۴]. دیده می‌شود که نفوذ هیدروژن و به ویژه نیتروژن به شبکه باعث افزایش ثابتهای شبکه و در نتیجه انبساط حجمی یاخته بلوری می‌شود.

منحنی مغناطش دمای بالای نمونه‌های  $YFe_{10}V_2$  و  $NdFe_{10}V_2$  در حضور میدان ضعیف کوچکتر از ۰/۱ T (نتایج مطالعات ترمومغناطیسی) در شکل ۳ نشان داده شده است. پله قابل مشاهده در دمای ۵۳۵ K در ترکیب  $YFe_{10}V_2$  و ۵۸۷ K در ترکیب  $NdFe_{10}V_2$  بیانگر گذار فاز فرومغناطیسی و منطبق بر دمای کوری این ترکیبات است [۱۲]. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش دما، مغناطش نمونه‌ها پس از دمای کوری به صفر نمی‌رسد و نظم مغناطیسی تا دمای حدود ۱۱۰۰ K همچنان وجود دارد، به نحوی که در حدود دمای ۱۰۰۰ K به طور غیرعادی از مقدار بیشینه‌ای می‌گذرد. این بیشینه در اثر تشکیل

جدول ۱. ثابتهای شبکه بلوری ترکیبات مورد مطالعه و درصد تغییر حجم یاخته یکپه پس از نفوذ هیدروژن و نیتروژن.

نمونه مورد مطالعه	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$\Delta V/V$ %
$YFe_{10}V_2$	۸,۴۹۵۳	۴,۷۷۳۴	۳۴۴,۴۹۰	-
$YFe_{10}V_2H_y$	۸,۵۰۹۷	۴,۷۸۰۰	۳۴۶,۱۴۳	۰,۴۸
$YFe_{10}V_2N_y$	۸,۵۵۴۳	۴,۷۷۳۳	۳۴۹,۲۹۱	۱,۴
$NdFe_{10}V_2$	۸,۵۶۱۰	۴,۷۷۵۲	۳۴۹,۹۷۷	-
$NdFe_{10}V_2H_y$	۸,۵۶۸۶	۴,۷۹۶۳	۳۵۲,۱۴۸	۰,۶۲
$NdFe_{10}V_2N_y$	۸,۶۳۱۱	۴,۷۹۶۵	۳۵۷,۳۱۹	۲,۱

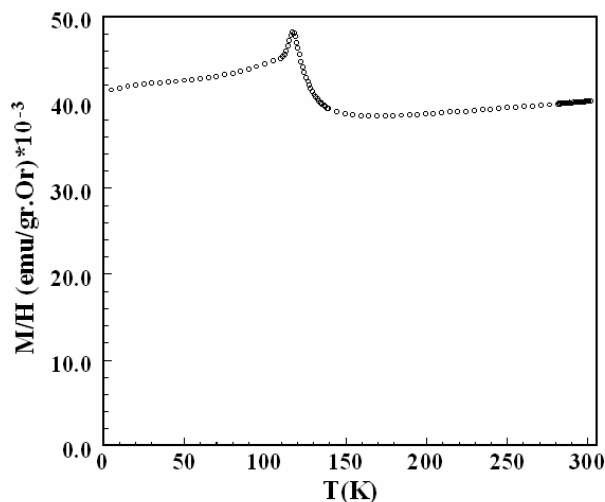
فرمول ( $y \leq 1$ )، در جایگاه شبکه‌ای ۲b و اگر تعداد آنها بیش از یک اتم بر واحد فرمولی باشد، جایگزین اتمهای Fe شده و در جایگاه‌های  $8f$  و  $8j$  می‌نشینند. در این صورت، انرژی پیوندی بلور با ورود اتمهای نیتروژن ضعیفتر شده و بلور می‌شکند. اندازه‌گیری تغییر جرم نمونه‌ها پس از نفوذ اتمهای بینابینی نشان داد که برای ترکیب  $YFe_{10}V_2Z_y$  داریم:  $y_H \approx 1$  و  $y_N \approx 2/1$  در حالی که مقدار اتمهای پنخس شده در  $NdFe_{10}V_2Z_y$  عبارت است از:  $y_H \approx 0/9$  و  $y_N \approx 2/3$ . دیده می‌شود که در مورد هر دو ترکیب،  $y_N > 1$  است، که ناشی از شرایط نیتروژن‌دهی انتخاب شده است [۱۰]. از این رو و با توجه به بحث مقدماتی فوق، شکسته شدن بلورکها پس از نفوذ اتمهای نیتروژن امری قابل پیش‌بینی بوده است. همان‌طور که از الگوهای پراش قابل مشاهده است، هیدروژن‌دهی نمونه‌ها موجب تقویت فاز ۱-۱۲ و کاهش درصد



شکل ۳. نتایج اندازه‌گیریهای ترمومغناطیسی که نشان‌دهنده بستگی دمایی مغناطش نمونه‌های  $YFe_{10}V_2$  و  $NdFe_{10}V_2$  در میدان خارجی کوچکتر از  $0.1 T$  و در مقیاس دلخواه هستند. پیکان‌ها جهت افزایش یا کاهش دما را نشان می‌دهند.

راستای c یاخته چارگوشی و در راستای عمود بر آن یکسان است، لذا ناهمسانگردی مغناطیسی کمینه و پذیرفتاری مغناطیسی بیشینه می‌شود. با توجه به منحنی پذیرفتاری، دمای بازجهت‌گیری اسپینی در نمونه  $NdFe_{10}V_2$  در حدود  $T_{SR} = 117 K$  برآورد می‌شود، در حالی که دمای گزارش شده در مراجع اغلب بالاتر از این دماست ( $130 K$  در مرجع [۶]،  $120 K$  در مرجع [۱۵]،  $159 K$  در مرجع [۱۶] و  $112 K$  در مرجع [۱۷]). دلیل عمده تفاوت در دمای گزارش شده می‌تواند ریشه در اختلاف ریزساختار نمونه‌ها داشته باشد. در واقع، نتایج تجربی نشان داده‌اند که برهم‌کنش تبدیلی بین دانه‌ها به عنوان یک عامل غیرذاتی بر دمای بازجهت‌گیری اسپینی اثر دارد [۱۸]. بنابراین نتایج، کوچک شدن دانه‌ها می‌تواند موجب تقویت برهم‌کنش تبدیلی بین آنها، و در نتیجه کاهش دمای بازجهت‌گیری اسپینی شود.

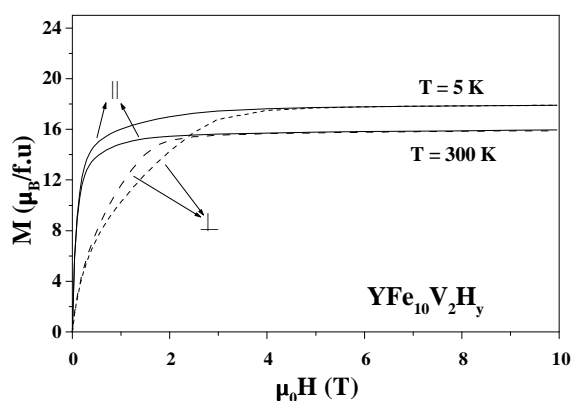
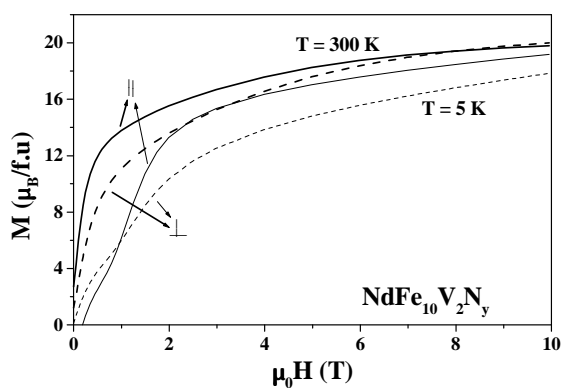
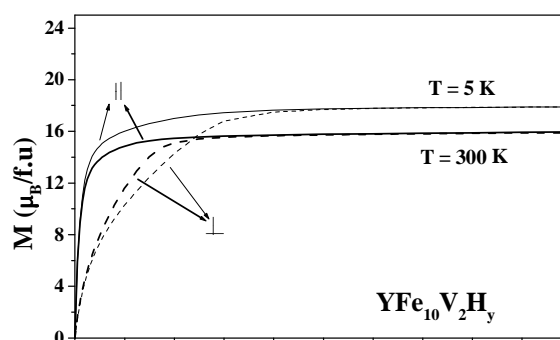
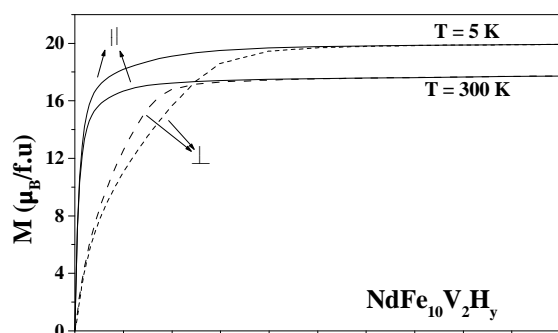
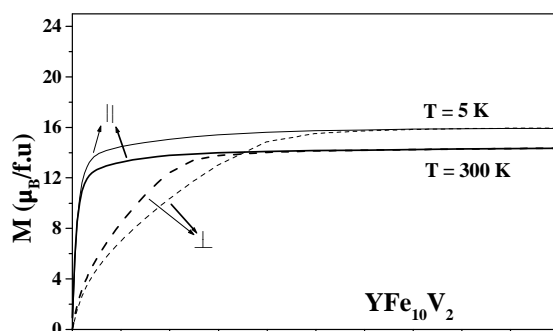
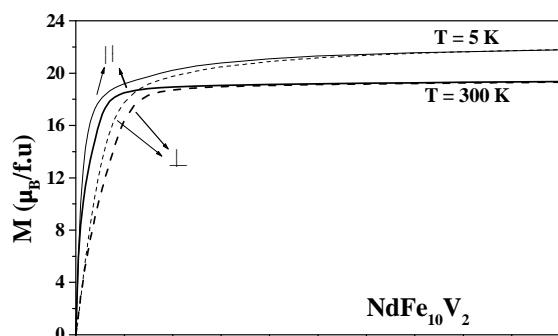
مغناطش نمونه‌های جهت داده شده  $YFe_{10}V_2$  و  $NdFe_{10}V_2$  پیش و پس از نفوذ هیدروژن و نیتروژن نسبت به میدان خارجی تا  $10 T$  و در دو دمای برگزیده  $5 K$  و  $300 K$  در شکلهای ۵ و ۶ نشان داده شده‌اند. مشاهده می‌شود که با افزایش میدان خارجی، مغناطش ابتدا به‌تندی افزایش یافته و سپس به‌تدریج به مقدار اشباعی نزدیک می‌شود. با توجه به منحنی‌های مغناطش دو نمونه در بازه دمایی  $5 K$  تا دمای اتاق، می‌توان دید



شکل ۴. تغییرات دمایی پذیرفتاری مغناطیسی dc نمونه  $NdFe_{10}V_2$  در حضور میدان خارجی  $0.05 T$ .

فاز فرعی ۲-۱۷ در دمای بالاست و نشان می‌دهد که دمای بازپخت نمونه‌ها باید کمتر از این انتخاب شود [۶ و ۱۴].

منحنی پذیرفتاری مغناطیسی dc نمونه  $NdFe_{10}V_2$  بر حسب دما و در حضور میدان مغناطیسی ضعیف  $0.05 T$  در شکل ۴، وجود یک گذار فاز در دمای حدود  $117 K$  را نشان می‌دهد. این گذار فاز به صورت بازجهت‌گیری اسپینا از صفحه قاعده به سمت محور c چارگوشی است که برای ترکیبات  $NdFe_{12-x}V_x$  گزارش شده است [۶، ۱۵ و ۱۶]. در دمای بازجهت‌گیری اسپینی احتمال سمتگیری اسپینا در

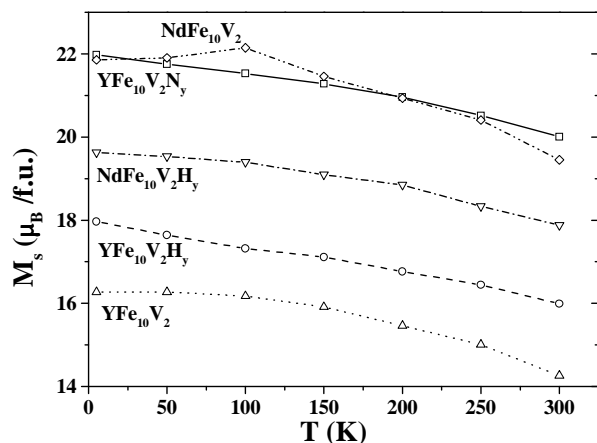


شکل ۶. مغناطش نمونه‌های جهت داده شده  $\text{NdFe}_{10}\text{V}_2$ ،  $\text{NdFe}_{10}\text{V}_2\text{H}_y$  و  $\text{NdFe}_{10}\text{V}_2\text{N}_y$  در دو دمای برگزیده  $5\text{ K}$  و  $300\text{ K}$ .

شکل ۵. مغناطش نمونه‌های جهت داده شده  $\text{YFe}_{10}\text{V}_2$ ،  $\text{YFe}_{10}\text{V}_2\text{H}_y$  و  $\text{YFe}_{10}\text{V}_2\text{N}_y$  در دو دمای برگزیده  $5\text{ K}$  و  $300\text{ K}$ .

گستره دمایی کمتر از  $T_{\text{SR}} (117\text{ K})$ ، سهم غالب را در ناهمسانگردی کلی حاکم بر نمونه  $\text{NdFe}_{10}\text{V}_2$  دارد. بنابراین در این گستره دمایی میدان شدیدتری لازم است تا بتواند بردار مغناطش میانگین هر یک از دانه‌ها را با خود همسو کند و مغناطش به مقدار اشباعی خود برسد.

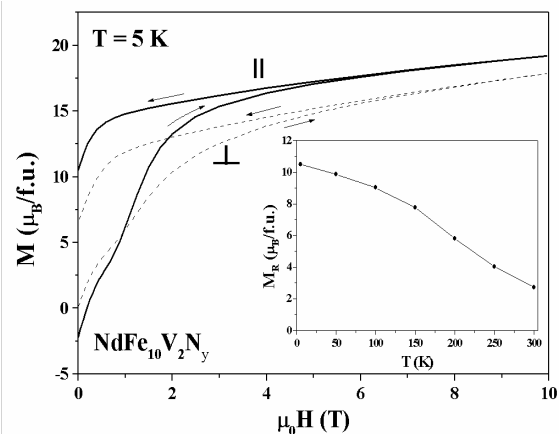
که منحنی‌های مربوط به نمونه  $\text{YFe}_{10}\text{V}_2$  در شکل ۵، در تمام گستره دمایی در میدانی کمتر از  $10\text{ T}$  به اشباع می‌رسند، در حالی که منحنی‌های مغناطش نمونه  $\text{NdFe}_{10}\text{V}_2$  در شکل ۶ در دماهای پایین تا میدان  $10\text{ T}$  به طور کامل به اشباع نمی‌رسد. دلیل این رفتار، ناهمسانگردی قوی زیرشبکه  $\text{Nd}$  است که در



شکل ۸. مغناطش اشباعی نمونه‌های مورد مطالعه بر حسب دما.

آهنربای دائمی باشد [۶]. تغییرات دمایی اندازه مغناطش مانده حاصل از منحنی مغناطش موازی در قسمت داخلی شکل ۷ نشان داده شده است که رفتار طبیعی منطبق بر تحریک گرمایی گشتاورهای مغناطیسی را دنبال می‌کند.

مغناطش اشباعی نمونه‌های  $YFe_{10}V_2$  و  $NdFe_{10}V_2$  پیش و پس از نفوذ هیدروژن و نیتروژن از منحنی‌های مغناطش آنها تعیین شد که در شکل ۸ بر حسب دما نشان داده شده‌اند. با توجه به شکل، مغناطش اشباعی نمونه  $NdFe_{10}V_2$  حدود ۳۷٪ نسبت به نمونه  $YFe_{10}V_2$  بیشتر است که بیانگر سهم مغناطش زیرشبکه  $Nd$  در مغناطش اشباعی ترکیب  $NdFe_{10}V_2$  است. همچنین ملاحظه می‌شود که مغناطش اشباعی نمونه  $YFe_{10}V_2$  با افزایش دما بتدریج کم می‌شود که با توجه به نوسانات گرمایی بردار مغناطش، امری طبیعی است. این در حالی است که در نمونه  $NdFe_{10}V_2$  چنین رفتاری فقط در گستره دمایی بیش از  $T_{SR}$  مشاهده می‌شود و در دماهای کمتر از آن، مغناطش اشباعی با افزایش دما زیاد می‌شود. این رفتار غیرعادی نیز به بازجهت‌گیری اسپینی نسبت داده می‌شود به طوری که با افزایش دما، ناهمسانگردی صفحه‌ای بتدریج جای خود را به ناهمسانگردی محوری زیرشبکه آهن می‌دهد که افزایش مغناطش اشباعی را در پی دارد. بنابراین ناهمسانگردی صفحه‌ای زیرشبکه  $Nd$  در دماهای کمتر از  $T_{SR}$  موجب می‌شود که اولاً، مغناطش در میدانهای شدیدتری نسبت به دماهای بالای  $T_{SR}$  اشباع شود و ثانیاً، مقدار اشباعی مغناطش در دماهای کمتر از  $T_{SR}$  با افزایش دما افزایش یابد.



شکل ۷. مغناطش نمونه‌های جهت داده شده  $NdFe_{10}V_2Ny$  در حضور میدانهای صعودی و نزولی در دمای برگزیده ۵ K که وجود پسماند در این نمونه را نشان می‌دهند. قسمت داخلی: وابستگی دمایی مغناطش مانده این نمونه.

نکته دیگری که در منحنی مغناطش نمونه  $NdFe_{10}V_2$  در گستره دمایی کمتر از دمای بازجهت‌گیری اسپینی دیده می‌شود، افزایش غیر عادی مغناطش عمودی نسبت به مغناطش موازی به ویژه در دماهای پایین و میدانهای قوی است. این افزایش در اثر تغییر راستای ناهمسانگردی نمونه‌های جهت داده شده  $NdFe_{10}V_2$  با کاهش دما به زیر دمای  $T_{SR}$  است. در واقع، نمونه‌ها در دمای اتاق که ناهمسانگردی محوری دارند جهت‌دهی شده‌اند. سپس با کاهش دما به زیر  $T_{SR}$ ، که ناهمسانگردی ترکیب تحت تأثیر زیر شبکه  $Nd$  به طور خودبه‌خودی صفحه‌ای می‌شود، مغناطش عمودی افزایش می‌یابد.

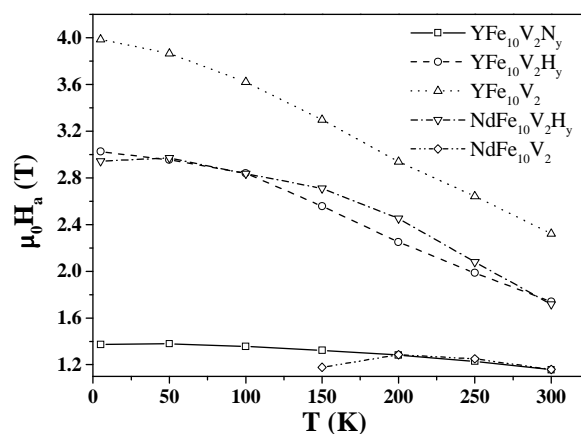
در منحنی مغناطش نمونه  $NdFe_{10}V_2Ny$  رفتار پسماندی قابل ملاحظه‌ای دیده شد که موردی از آن در شکل ۷ نشان داده شده است. مشاهده این رفتار در نمونه‌ای که فاقد افزودنی خاص (مثل: Al, Ga, Si و ...) بوده و تحت عملیات متالورژیکی ویژه ساخت آهنرباهای دائمی قرار نگرفته است، می‌تواند ناشی از ناهمسانگردی مغناطوبلوری قوی به عنوان یک عامل ذاتی باشد که البته پس از نفوذ نیتروژن دور از انتظار نیست [۶ و ۱۰]. ظهور رفتار پسماند در منحنی مغناطش، موجب شده است این ترکیب انتخاب مناسبی جهت کاربردهای

نواحی بالاتر، ناهمسانگردی مغناطیسی دو ترکیب مبتنی بر Y و Nd به سمت هم میل کنند. از آنجا که ناهمسانگردی زیر شبکه Nd به مراتب سریعتر از ناهمسانگردی زیر شبکه Fe با دما کاهش می‌یابد و ناهمسانگردی مغناطوبلوری هر دو ترکیب در ناحیه دماهای بالا عمدتاً ناشی از زیر شبکه Fe است، همگرایی ناهمسانگردی مغناطیسی دو ترکیب در این ناحیه دمایی امری طبیعی به نظر می‌رسد. ثابتهای ناهمسانگردی  $K_1$  و  $K_2$  دو ترکیب  $YFe_{10}V_2$  و  $NdFe_{10}V_2$ ، که به روش رام-گانت تعیین شده‌اند، در شکل ۱۰ نشان داده شده‌اند. لازم به ذکر است که چون ناهمسانگردی ترکیب  $NdFe_{10}V_2$  در دماهای کمتر از دمای بازجهت‌گیری اسپینی صفحه‌ای است، لذا تعیین ثابتهای ناهمسانگردی و میدان ناهمسانگردی در این گستره دمایی به روش رام-گانت غیرممکن است.

برای تعیین تجربی راستای آسان مغناطیسی نمونه‌ها از پراش پرتو X به ترتیبی که در روشهای تجربی بیان شد، استفاده گردید. شکل ۱۱ الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های جهت‌دهی شده  $YFe_{10}V_2(N,H)_y$  و  $NdFe_{10}V_2(N,H)_y$  را در دمای اتاق نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که پس از جهت‌دهی، قله‌های پراشی مربوط به دسته صفحات عمود بر محور C یاخته چارگوشی تقویت و قله‌های مربوط به دسته صفحات دیگر تضعیف یا ناپدید شده‌اند. این امر نشان می‌دهد که راستای آسان مغناطیسی این دو نمونه در دمای اتاق، محور C است. به همین ترتیب راستای آسان مغناطیسی نمونه‌های دیگر و نیز نمونه‌های نیتروژنه و هیدروژنه تعیین گردید و مشخص شد که راستای آسان مغناطیسی همه نمونه‌ها در دمای اتاق، محور C یاخته چارگوشی است.

#### ۴. برداشت

ترکیبات  $YFe_{10}V_2$  و  $NdFe_{10}V_2$  تهیه و اثر حضور اتمهای کوچک H و N بر ساختار و خواص مغناطیسی آنها بررسی شد. تحلیل طرحهای پراش پرتو X نمونه‌ها در دمای اتاق، نشان می‌دهد که پس از هیدروژن‌دهی در صد فاز ناخواسته در نمونه کاهش می‌یابد. این در حالی است که نفوذ نیتروژن به‌خاطر

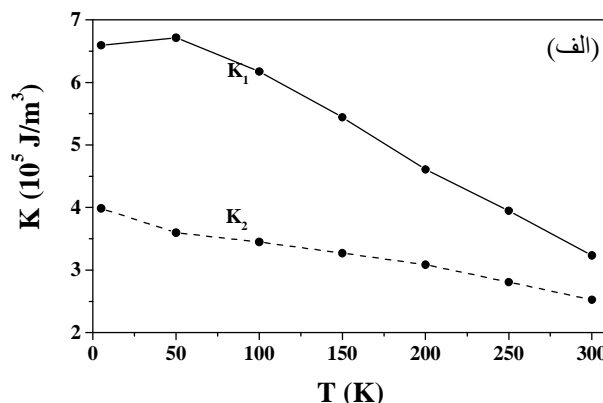
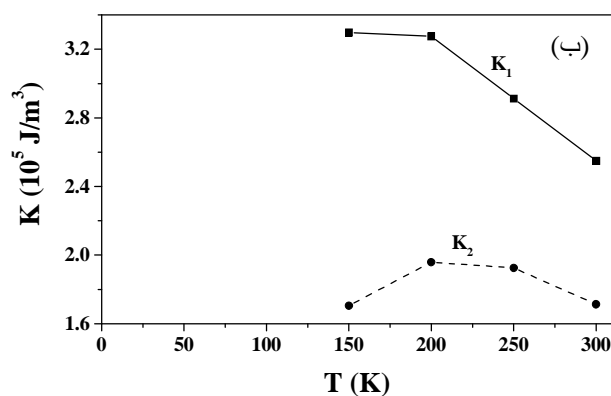


شکل ۹. میدان ناهمسانگردی نمونه‌های مورد مطالعه بر حسب دما.

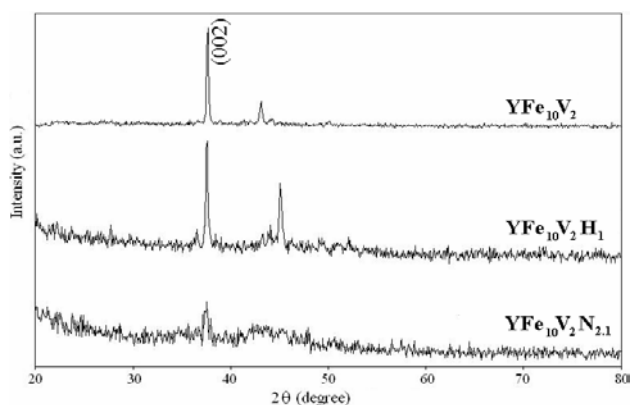
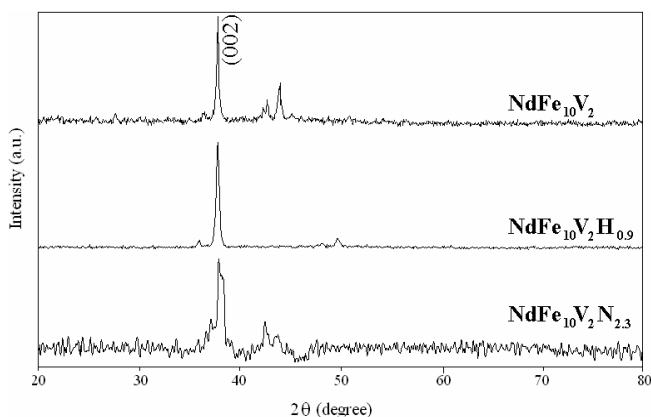
چنانکه شکل ۸ نشان می‌دهد، مغناطش اشباعی نمونه  $YFe_{10}V_2$  پس از نفوذ اتمهای H و N افزایش می‌یابد. بر اساس مدل نواری سخت و منحنی بس-اسلیتر [۸]، این افزایش می‌تواند ناشی از انبساط یاخته بلوری و در نتیجه افزایش فاصله میانگین اتمهای آهن از هم باشد که تا حدی افزایش گشتاور میانگین اتمهای آهن را به دنبال دارد. از شکل ۸ چنین برمی‌آید که مغناطش اشباعی نمونه  $NdFe_{10}V_2$  پس از نفوذ اتمهای H کاهش می‌یابد. در واقع نفوذ اتمهای هیدروژن به ساختار بلوری این ترکیبات دو پیامد عمده دارد: یکی افزایش حجم یاخته بلوری و دیگری تقویت ناهمسانگردی صفحه‌ای زیر شبکه Nd [۱۹]. گرچه افزایش ناهمسانگردی صفحه‌ای می‌تواند موجب کاهش مغناطش اشباعی شود اما توصیف قطعی این کاهش مستلزم انجام بررسیهای دقیقتری است.

میدان متناظر با محل برخورد دو منحنی مغناطش عمودی و موازی در هر دما، تخمینی از میدان ناهمسانگردی نمونه به دست می‌دهد [۹]. بدین ترتیب که هر چه میدان ناهمسانگردی نمونه کمتر باشد، مغناطش عمودی نمونه در میدان خارجی ضعیفتری با مغناطش موازی برابر می‌شود. نتایج حاصل از این بررسی در شکل ۹ نشان داده شده‌اند که نتایج مربوط به نمونه  $YFe_{10}V_2$  توافق خوبی با نتایج گزارش شده دارد [۷]. مشاهده می‌شود که در بازه دمایی صفر تا ۳۰۰ K، میدان ناهمسانگردی نمونه  $NdFe_{10}V_2$  بزرگتر از میدان ناهمسانگردی نمونه  $YFe_{10}V_2$  است. با وجود این، انتظار می‌رود که با افزایش دما به





شکل ۱۰. ثابتهای ناهمسانگردی  $K_1$  و  $K_2$  نمونه  $YFe_{10}V_2$  (الف) و  $NdFe_{10}V_2$  (ب).



شکل ۱۱. الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های مورد مطالعه پس از جهت‌دهی مغناطش هر یک در راستای عمود بر مقطع نمونه قرصی شکل مورد بررسی.

موازی باشد. این در حالی است که منحنی مغناطش آن در دماهای کمتر از  $T_{SR}$  و در حضور میدانهای خارجی تا  $T = 10$  به اشباع نمی‌رسد، که ناشی از ناهمسانگردی مغناطوبلوری قوی زیرشبکه Nd است.

مغناطش اشباعی، میدان ناهمسانگردی و ثابتهای ناهمسانگردی مرتبه اول و دوم از بررسی منحنی مغناطش نمونه‌ها استخراج شدند. نتایج نشان می‌دهند که همه این کمیات در مورد ترکیب  $YFe_{10}V_2$  در تمام گستره دمایی، بتدریج با افزایش دما کاهش می‌یابند. ولی، برای ترکیب  $NdFe_{10}V_2$  که در اثر ناهمسانگردی صفحه‌ای استخراج این کمیات تنها در دماهای بالاتر از  $T_{SR} = 117$  کیلوکلوین میسر است، منحنی میدان و ثابتهای ناهمسانگردی از یک بیشینه در دمای حدود  $200$  کیلوکلوین می‌گذرند. بیشینه مشاهده شده ناشی از گذار بازجهت‌گیری اسپینی است، زیرا انتظار می‌رود که در دمای  $T_{SR} = 117$  کیلوکلوین احتمال

مربوط به گذار بازجهت‌گیری اسپینی از صفحه قاعده به سمت محور c یاخته چارگوشی است. اختلاف دمای بازجهت‌گیری جایگیری به جای اتمهای آهن، موجب ناپایداری ساختار بلوری و تخریب آن می‌شود. همچنین از مقایسه طرح پراش پرتو X هر نمونه با طرح پراش آن در حالتی که تحت میدان مغناطیسی خارجی جهت داده شده بود، مشخص شد که راستای آسان مغناطیسی همه نمونه‌ها در دمای اتاق منطبق بر محور c یاخته چارگوشی است.

نمودار پذیرفتاری مغناطیسی dc نمونه  $NdFe_{10}V_2$  وجود گذار فاز مغناطیسی در دمایی حدود  $117$  کیلوکلوین را نشان می‌دهد که اسپینی ( $T_{SR}$ ) به دست آمده در این تحقیق با مقادیر گزارش شده قبلی می‌تواند ناشی از تفاوت ریزساختارها باشد. گذار بازجهت‌گیری اسپینی موجب می‌شود که مغناطش عمودی نمونه  $NdFe_{10}V_2$  در دماهای کمتر از  $T_{SR}$  بزرگتر از مغناطش

نیتروزندهی بخاطر ناهمسانگردی مغناطیبلوری قوی و مغناطش مانده قابل ملاحظه، انتخاب مناسبی برای کاربردهای آهنربای دائمی است.

جهت‌گیری اسپینی در امتداد موازی با صفحه قاعده و محور c چارگوشی مساوی است، ناهمسانگردی مغناطیسی کمینه شود. همچنین نتایج نشان می‌دهند که ترکیب  $\text{NdFe}_{10}\text{V}_2$  پس از

## مراجع

10. T Goto, Y Takahashi and S Abe, *J. Magn. Magn. Mater* **140-144** (1995) 1021.
11. L Pareti, M Solzi, G Marusi, M R Lbarra, and P A Algarabel, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 3753.
12. B P Hu, Y Z Wang, K Y Wang, G C Liu, and W Y Lai, *J. Magn. Magn. Mater* **140-144** (1995) 1023.
13. C Christides, A Kostikas, A Simopoulos, D Niarchos, and G Zouganelis, *J. Magn. Magn. Mater* **86** (1990) 367.
14. M Solzi, L Pareti, O Moze, and W I F David, *J. Appl. Phys.* **64**, No 10 (1988) 5084.
15. C Christides, M Anagnostou, H Li, A Kostikas, and D Niarchos, *Phys. Rev. B* **44**, No 5 (1991) 2182.
16. Y C Chuang, D Zhang, T Zhao, Z D Zhang, W Liu, X G Zhao, X K Sun, and F R de Boer, *Journal of Alloys and Compounds* **221** (1995) 60.
17. Z Arnold, P A Algarabel, and M R Ibarra, *J. Appl. Phys.*, **73** (1993) 239.
18. X C Kou, M Dallgren, R Grossinger, and G Wiesinger, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 4428.
19. I Popa, Ph.D. thesis, Joseph Fourier University, Grenoble, France (2004).
1. H S Li and M D Coey, "Handbook of Ferromagnetic Materials", vol. 6, K H J Buschow Ed., Elsevier Science Publisher (1991).
2. O Moze, L Pareti, M Solzi, and W I F David, *Solid State Commun.* **66** (1988) 465.
3. Y C Yang, H Sun, L S Kong, J L Yang, Y F Ding, B S Zhang, C T Ye, L. Jin, and H M Zhou, *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 5968.
4. R B Helmlodt, J J M Vleggaar, and K H J Buschow, *J. Less-Common Met.* **138** (1988) L11.
5. Y C Yang, X D Zhang, L S Kong, Q Pan, and S L Ge, *Proc. of the 6th International symposium on magnetic anisotropy and coercivity in Rare earth-Transition metal alloys SP3* (1990).
6. B P Hu, K Y Wang, Y Z Wang, and Z X Wang, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 1905.
7. K H J Buschow, "Handbook of Magnetic materials", vol. 10, chap. 4, Elsevier Science Publisher (1997).
8. M R Alinejad, N Tajabor, H Khandan Fadafan, D Fruchart, and D Gignoux, *J. Magn. Magn. Mater* **311** (2007) 702.
9. D Craik, "Magnetism: Principles and applications", Wiley & Sons Publisher (1995).