

## بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و الکترونی آلیاژ $Ni_xCr_{1-x}$ در غلظتهای $x = \{0/۱۲۵ \text{ و } 0/۲۵ \text{ و } 0/۳۷۵ \text{ و } 0/۵ \text{ و } 0/۶۲۵ \text{ و } 0/۷۵ \text{ و } 0/۸۷۵\}$

رستم گل سرخ تبار، سیدجواد هاشمی فر و هادی اکبرزاده

آزمایشگاه تحقیقاتی ماده چگال محاسباتی، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان - اصفهان ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱

(دریافت مقاله: ۸۵/۴/۲؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۶/۲/۱)

### چکیده

خواص ساختاری، مغناطیسی و الکترونی آلیاژ  $Ni_xCr_{1-x}$  در غلظتهای متعددی در گستره  $0/۸۷۵ \leq x \leq 0/۱۲۵$  با روش امواج تخت بهبود یافته خطی با پتانسیل کامل بر پایه نظریه تابعی چگالی محاسبه شد. در بررسی خواص ساختاری، انرژی تشکیل، پارامتر شبکه و مدول انبوه آلیاژها در ساختارهای bcc و fcc و فازهای فرو مغناطیس، فری مغناطیسی و پارامغناطیس محاسبه شد. نتایج حاصل از محاسبه حاکی از آن است که تمایل به تشکیل آلیاژ در محدوده  $x=0/۶ - 0/۷۸$  از بقیه غلظتها بیشتر است. ضمناً در محاسبات ما یک گذار فاز ساختاری از bcc به fcc در غلظت  $x=0/۲۲$  و یک گذار فاز مغناطیسی از فری مغناطیس به فرومغناطیس در محدوده غلظت  $0/۸۷۵ - 0/۷۵$  مشاهده شد. مطالعه پارامتر شبکه و مدول انبوه نشان می‌دهد که پیوند Cr-Ni در مقایسه با پیوندهای Ni-Ni و Cr-Cr ضعیف‌تر است. با بررسی نتایج مغناطیسی آلیاژها مشخص شد که برهمکنش مغناطیسی آنها در ساختارهای bcc احتمالاً از نوع RKKY است. محاسبه انرژی مغناطیسی و قطبیدگی اسپینی در سطح فرمی نشان داد که آلیاژ  $Ni_{0/۷۵}Cr_{0/۲۵}$  با ساختار fcc و قطبیدگی اسپینی حدود ۹۰ در صد دارای بیشترین پایداری مغناطیسی، ساختاری است.

واژه‌های کلیدی: آلیاژ کروم - آلیاژ نیکل

### ۱. مقدمه

که منشأ آن وجود موج چگالی اسپینی غیر متعارف است. شواهد تجربی نشان می‌دهد که این موج به میزان و نوع ناخالصی بسیار حساس است و همین امر باعث بروز خواص مغناطیسی گوناگون در آلیاژهای این ماده می‌شود [۳ و ۲]. بنا بر این رفتار مغناطیسی آلیاژهای کروم به دلیل ویژگیهای رفتاری منحصر بفرد کروم به خودی خود از پیچیدگی خاصی برخوردار است. حال اگر عنصری که به همراه کروم آلیاژ را تشکیل می‌دهد خود نیز مغناطیسی باشد - نظیر نیکل در آلیاژ  $Ni_xCr_{1-x}$  - این پیچیدگی بیشتر نیز خواهد شد. آلیاژ نیکل - کروم اضافه بر خاصیت ضد خوردگی آن در ساخت ترموکوپلهای گرمایی نیز به کار می‌رود [۴] لذا بررسی میزان پایداری این آلیاژ در غلظتهای مختلف نیز حائز اهمیت

از آن جا که عمده خواص عناصر خالص از سالها قبل تا حدودی شناخته شده‌اند لذا نیاز روز افزون به مواد جدید با توانمندیهای ویژه پژوهشگران فیزیک، شیمی و علم مواد را بر آن داشته است تا با ترکیب عناصر گوناگون به دنبال کشف موادی با خواص جدید باشند و لذا امروزه ساخت و بررسی آلیاژهای جدید بسیار مورد توجه است.

آلیاژهای کروم از یک طرف به دلیل کاربردهای گسترده آنها به ویژه در دماهای بالا و از طرف دیگر به علت بروز خواص متنوع مغناطیسی که ریشه در ویژگیهای انحصاری کروم خالص دارد از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است [۱] کروم خالص در حالت پایه در فاز پادفرومغناطیس قرار دارد

ازای غلظتهای مختلف مشخص کنیم. آن چه این کار را مشکل می کند آن است که بلورهای خالص نیکل و کروم در حالت پایه به ترتیب دارای ساختارهای  $bcc$ ،  $fcc$  با نظمهای فرومغناطیس و پادفرومغناطیس هستند. لذا نمی توان ساختار و نظم مغناطیسی آلیاژ را در هر غلظت بدون انجام محاسبات با قطعیت پیش بینی کرد. بنابراین برای شناسایی حالت پایه در هر غلظت می بایست انرژی سیستم را به ازای ساختارها و نظمهای مختلف مغناطیسی محاسبه و با یکدیگر مقایسه نماییم تا حالت پایه (حالت دارای کمینه ترین انرژی) مشخص شود. برای شبیه سازی آلیاژ به ازای غلظتهای مختلف از ابرسلولهای با ابعاد  $1 \times 1 \times 2$  و  $2 \times 2 \times 2$  برابر سلول واحد کروم و نیکل مطابق جدولهای ۱ و ۲ استفاده کرده ایم. معیار اصلی ما در گزینش جایگاه نشان دادن اتمهای مختلف حصول همگن ترین آلیاژهای ممکن، که دارای بیشترین تقارن هستند، بود. اما در برخی موارد که نظم مغناطیسی به دست آمده با رفتار کلی سیستم و غلظتهای مجاور هم خوانی نداشته است برخی ساختارهای با تقارن کمتر نیز مورد ارزیابی قرار گرفتند.

برای دستیابی به نظم مغناطیسی حالت پایه آلیاژ در حالت پایه مغناطیسی مختلف، در هر مورد حالت های مختلف مغناطیسی شامل فرومغناطیسی، فرومغناطیس و چند نوع مختلف نظم فری مغناطیس مورد بررسی و محاسبه قرار گرفت و با مقایسه انرژی کل آنها یک حالت فری مغناطیسی حالت پایه استخراج شد. منظور از نظم های مختلف فری مغناطیس ساختارهایی است که برخی اتمها با یکدیگر برهم نش پادفرومغناطیس دارند و مغناطش اتمی آنها خلاف جهت یکدیگر است و به همین دلیل در کلیه شکل های مقاله نظم فری مغناطیس با برچسب AF مشخص شده است.

محاسبات با برنامه Wien2k و بر پایه نظریه تابعی چگالی و روش امواج تخت بهبود یافته خطی با پتانسیل کامل انجام شد [۱۰]. در این روش با انتخاب کره های فرضی (کره موفین - تین) در اطراف هسته ها فضا به دو ناحیه تقسیم می شود. درون کره ها جوابهای معادله شعاعی شرودینگر و در فواصل بین آنها (ناحی بین جایگاهی) امواج تخت به عنوان توابع پایه برای

است که می توان با محاسبه انرژی تشکیل<sup>۱</sup> در غلظتهای مختلف میزان پایداری را تخمین زد.

نمودار دیاگرام فاز آلیاژ کروم- نیکل مبین آن است که این آلیاژ در فشار معمولی دارای سه فاز  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\beta'$  است [۵]. منظور از فازهای  $\alpha$  و  $\beta$  به ترتیب ساختارهای  $bcc$  (ساختار حالت پایه کروم) و  $fcc$  (ساختار حالت پایه نیکل) می باشند.  $\beta'$  نیز دارای ساختاری مشابه  $\beta$  است اما با یاخته ای سه برابر بزرگتر. دنچ [۶] با اندازه گیری مستقیم انرژی گرمایی  $\Delta H$  در گستره غلظتهای  $X_{Ni}=0/1 - 0/98$  نشان داد که  $\Delta H$  در محدوده غلظت  $X_{Ni}=0/78 - 0/98$  منفی است و لذا آلیاژ این محدوده از پایداری خوبی برخوردار است.

متأسفانه تحقیقات محاسباتی بر زمینه آلیاژ NiCr در دسترس نیست، اما در مورد FeCr که به حالت استاندارد مغناطیسی بسیار مشابه آلیاژ NiCr است، اطلاعات محاسباتی جامعی [۷ و ۸] در دست است که در برخی قسمت ها نتایج مقاله حاضر خواهد شد. تنها کار محاسباتی در مورد آلیاژ  $Ni_xCr_{1-x}$  توسط ورنس و همکارانش در سال ۲۰۰۳ انجام شده است [۹]. هدایت ایشان از این تحقیق بررسی مبانی نظری رسانندگی الکتریکی در آلیاژهای با ساختار  $fcc$  است و صرفاً برای ارزیابی نظریه پیشنهادی خود از آلیاژهای  $Ni_xCr_{1-x}$  و  $Ni_xCu_{1-x}$  به عنوان دو نمونه استفاده کرده اند. لذا به مواردی نظیر خواص ساختاری و میزان پایداری ساختارها در غلظتهای مختلف و نیز برهمکنش مغناطیسی بین اتمها پرداخته اند. ما در این مقاله به این گونه موارد نیز خواهیم پرداخت.

ضمناً با توجه به این که محاسبات ما در دمای صفر کلوین انجام شده است و دماهای نیل کروم و کوری نیکل به ترتیب ۳۱۱ و ۶۲۷ درجه کلوین می باشند لذا سیستمهای مورد بررسی مغناطیسی در نظر گرفته شدند. گر چه انرژی سیستم غیر مغناطیسی نیز برای مقایسه محاسبه شد.

## ۲. روش محاسبات

در گام اول می بایست پایدارترین حالت آلیاژ  $Ni_xCr_{1-x}$  را به

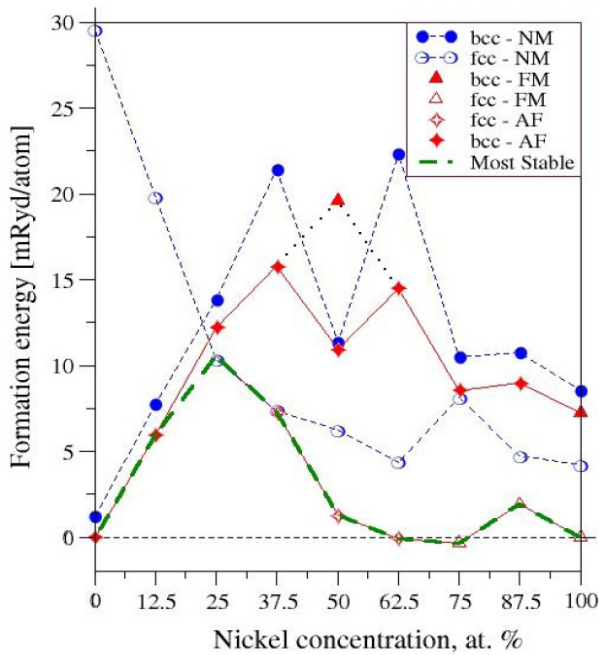
۱. Formation energy

جدول ۱. شمای ابریاخته و مکان اتمهای نیکل و کروم در ساختار bcc.

غلظت نیکل	نوع ابریاخته شبکه bcc	مکان اتمهای Ni	مکان اتمهای Cr	تعداد عملگرهای تقارنی
۰/۱۲۵		(۰/۰، ۰/۰، ۰/۰) (۰/۵، ۰/۵، ۰/۵)	بقیه نقاط ابریاخته	۴۸
۰/۲۵۰		(۰/۰، ۰/۰، ۰/۰)	بقیه نقاط ابریاخته	۱۶
۰/۳۷۵		(۰/۵، ۰/۰، ۰/۰) (۰/۰، ۰/۵، ۰/۰) (۰/۵، ۰/۰، ۰/۵) (۰/۰، ۰/۵، ۰/۵) (۰/۵، ۰/۰، ۰/۵) (۰/۰، ۰/۵، ۰/۵)	بقیه نقاط ابریاخته	۴۸
۰/۵۰۰		(۰/۰، ۰/۰، ۰/۵) (۰/۵، ۰/۵، ۰/۷۵)	بقیه نقاط ابریاخته	۸
۰/۶۲۵		بقیه نقاط ابریاخته	(۰/۵، ۰/۰، ۰/۰) (۰/۰، ۰/۵، ۰/۰) (۰/۵، ۰/۰، ۰/۵) (۰/۰، ۰/۵، ۰/۵) (۰/۵، ۰/۰، ۰/۵) (۰/۰، ۰/۵، ۰/۵)	۴۸
۰/۷۵۰		(۰/۵، ۰/۵، ۰/۰) (۰/۵، ۰/۰، ۰/۵) (۰/۰، ۰/۵، ۰/۵) (۰/۰، ۰/۰، ۰/۰)	بقیه نقاط ابریاخته	۴۸
۰/۸۷۵		بقیه نقاط ابریاخته	(۰/۰، ۰/۰، ۰/۰) (۰/۵، ۰/۵، ۰/۵)	۴۸

جدول ۲. شمای ابریاخته و مکان اتمهای نیکل و کروم در ساختار fcc.

غلظت نیکل	نوع ابریاخته شبکه fcc	مکان اتمهای Ni	مکان اتمهای Cr	تعداد عملگرهای تقارنی
۰/۱۲۵		(۰/۰، ۰/۰، ۰/۰) (۰/۵، ۰/۵، ۰/۵) (۰/۵، ۰/۰، ۰/۵) (۰/۰، ۰/۵، ۰/۵)	بقیه نقاط ابریاخته	۴۸
۰/۲۵۰		(۰/۰، ۰/۰، ۰/۰)	بقیه نقاط ابریاخته	۴۸
۰/۳۷۵		(۰/۵، ۰/۰، ۰/۰) (۰/۰، ۰/۵، ۰/۰) (۰/۵، ۰/۰، ۰/۵) (۰/۰، ۰/۵، ۰/۵)	بقیه نقاط ابریاخته	۸
۰/۵۰۰		(۰/۰، ۰/۵، ۰/۵) (۰/۵، ۰/۵، ۰/۰)	(۰/۰، ۰/۰، ۰/۰) (۰/۵، ۰/۵، ۰/۵)	۱۶
۰/۶۲۵		بقیه نقاط ابریاخته	(۰/۰، ۰/۰، ۰/۰) (۰/۰، ۰/۰، ۰/۵) (۰/۵، ۰/۵، ۰/۰) (۰/۵، ۰/۵، ۰/۵)	۱۶
۰/۷۵۰		بقیه نقاط ابریاخته	(۰/۰، ۰/۰، ۰/۰)	۴۸
۰/۸۷۵		بقیه نقاط ابریاخته	(۰/۰، ۰/۰، ۰/۰) (۰/۵، ۰/۵، ۰/۰) (۰/۵، ۰/۰، ۰/۵) (۰/۰، ۰/۵، ۰/۵)	۴۸



شکل ۱. منحنیهای انرژی تشکیل آلیاژ بر حسب غلظت نیکل.

تشکیل) نامیده می‌شود. از آن جا که این منحنی برای آلیاژ  $Ni_xCr_{1-x}$  در مقاله‌ها ارائه نشده است لذا نتایج محاسبات خود را با منحنی انرژی تشکیل آلیاژ نظیر آن یعنی  $Fe_xCr_{1-x}$  محاسبه نمودیم. روش اولسن و همکارانش مقایسه می‌کنیم [۸ و ۷]. آنها به دو روش مبتنی بر نظریه تابعی چگالی به محاسبه انرژی تشکیل پرداخته‌اند. روش اول محاسبات با استفاده از اوربیتالهای موافین تین و تبدیل پتانسیل همدوس (EMTO - CPA) انجام شده است (منحنی با خط دotted در شکل ۲) حال آنکه در روش دوم با استفاده از رهیافت SQS ساخته‌ها را ساخته و با روش PAW معادلات کوانتمی حل شده‌اند. منحنی خط چین در شکل ۲. شمای کلی منحنیهای شکل ۱ با منحنی نظیر در شکل ۱ مشابهت دارد (منحنیهای شکل ۲ بر حسب غلظت Cr بیان شده‌اند نه Fe) بجز یک بیشینه موضعی که در قسمت انتهایی منحنی  $Ni_xCr_{1-x}$  دیده می‌شود (حوالی ۸۷/۵٪) و منحنی  $Fe_xCr_{1-x}$  فاقد آن است. این نکته قابل ذکر است که در مراجع [۸ و ۷] تمام محاسبات با فرض رفتار فرومغناطیسی انجام شده و نظمهای فری مغناطیس لحاظ نشده است از این لحاظ تحقیقات ما جامع‌تر و دقیق‌تر است.

بسط اوربیتالهای بلوری الکترونها انتخاب می‌شوند. شعاع کره موافین تین برای هر دو نوع اتم در تمام ساختارها ۲/۱۱ واحد اتمی انتخاب شد. انرژی قطع بسط پتانسیل و توابع موج بر حسب امواج تخت در منطقه بین جایگاهی به ترتیب ۲۵۶/۰ و ۱۲/۶ ریبرگ در نظر گرفته شد و انتگرال گیری فضای فاز با استفاده از ۱۸۰۰ نقطه  $k$  در منطقه اول بریلوئن انجام شد. انرژی تبدیلی - همبستگی با تقریب شیب تعمیم یافته (GGA96) محاسبه شد [۱۱]. در ضمن محاسبات برای الکترونهاي والانس و مغزه به ترتیب نیمه نسبی و نسبی کامل انجام شد.

### ۳. نتایج

#### ۳.۱. خواص ساختاری

##### ۳.۱.۱. انرژی تشکیل آلیاژ

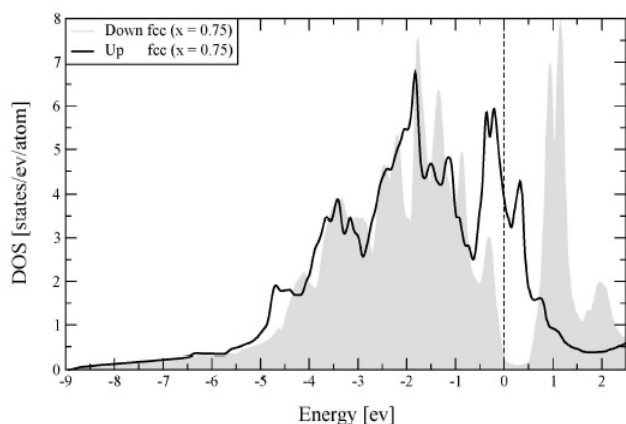
در بررسی خواص ساختاری آلیاژها یکی از مهمترین پارامترهایی که معمولاً مورد بررسی قرار می‌گیرد انرژی تشکیل آلیاژ است. این انرژی طبق رابطه زیر تعریف می‌شود.

$$E_{Formation} = E_{Ni_xCr_{1-x}} - (xE_{Ni} + (1-x)E_{Cr}) \quad (1)$$

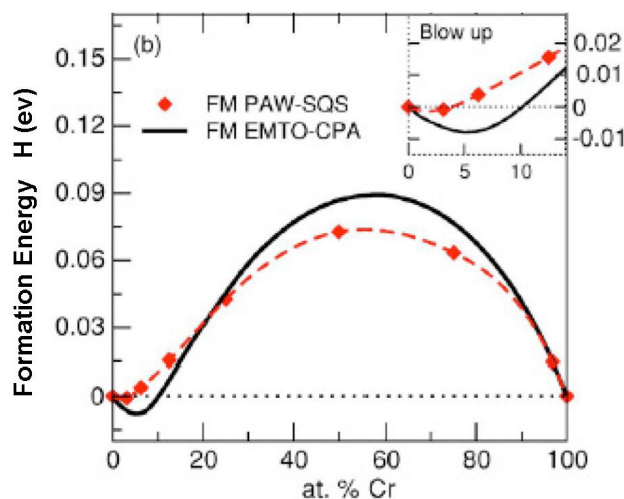
ما این انرژی را برای کلیه آلیاژهای  $Ni_xCr_{1-x}$  به ازای غلظتهای مختلف در فازهای مختلف مغناطیسی محاسبه و در شکل (۱) نمایش داده‌ایم.

در این شکل دایره و لوزی و مثلث به ترتیب نشان‌دهنده حالت غیرمغناطیسی، نظم فری مغناطیس و نظم فرومغناطیس هستند و نمادهای توپر و توخالی نیز به ترتیب معرف ساختارهای bcc و fcc می‌باشند.

همان گونه که در شکل مشاهده می‌شود منحنیهای هر ساختار اعم از مغناطیسی و غیر مغناطیسی تا حدود زیادی هم‌رفتارند و این نتیجه مبین آن است که مرتبه انرژی ساختاری بیش از انرژی مغناطیسی است. به بیان دیگر انرژی حاصل از برهمکنش‌ها مغناطیسی در هر ساختار مشخص به آن اندازه تاثیرگذار نیست که بتواند شکل کلی نمودار غیر مغناطیسی را تغییر دهد. پایدارترین حالات به دست آمده به ازای غلظتهای مختلف، با منحنی خط چین (پر رنگ) در این شکل نشان داده شده است که اصطلاحاً منحنی انرژی تشکیل (یا منحنی آنتالپی

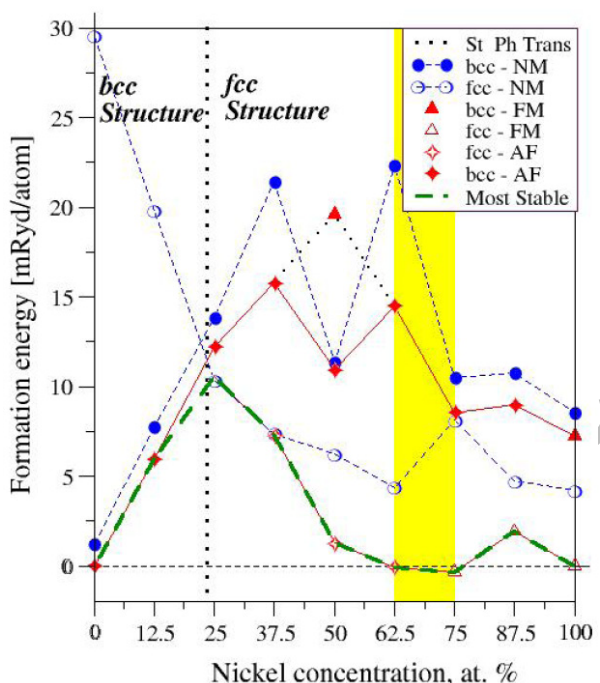


شکل ۳. منحنی چگالی حالت کل آلیاژ  $Ni_{0.75}Cr_{0.25}$ .



شکل ۲. منحنی انرژی تشکیل آلیاژ  $Fe_xCr_{1-x}$  بر حسب غلظت آهن

[۳] (این منحنی بر حسب غلظت Cr رسم شده است).



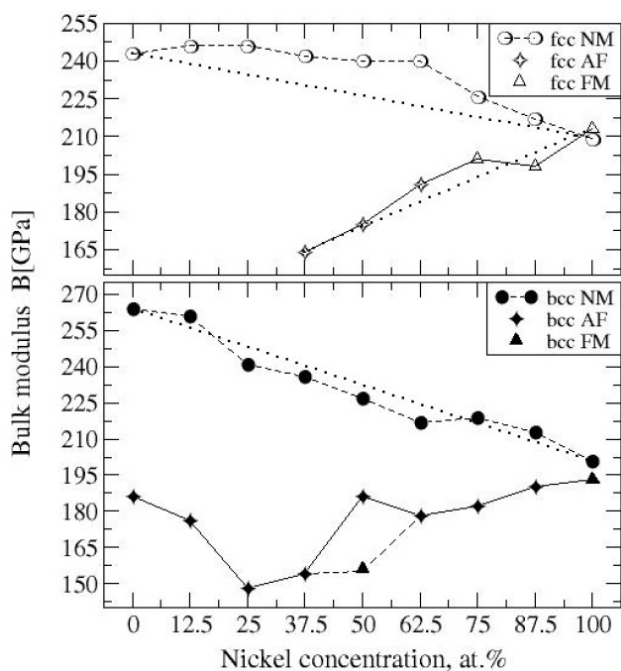
شکل ۴. گذار فازهای ساختاری bcc به fcc و گذار فاز مغناطیسی فری مغناطیس به فرو مغناطیس (فست بله دار).

می‌دهد که طی آن نظم اسپینی سیستم از فری مغناطیس به فرومغناطیس تغییر می‌کند. حضور و پایداری جفت‌شدگیهای پادفرومغناطیس در آلیاژ، تا غلظتهای بالای نیکل، مبین تأثیرگذاری بیشتر کروم بر خواص مغناطیسی است چرا که با وجود غلظت کم کروم برهمکنش‌ها سازگار با آن و از نوع پادفرومغناطیس است.

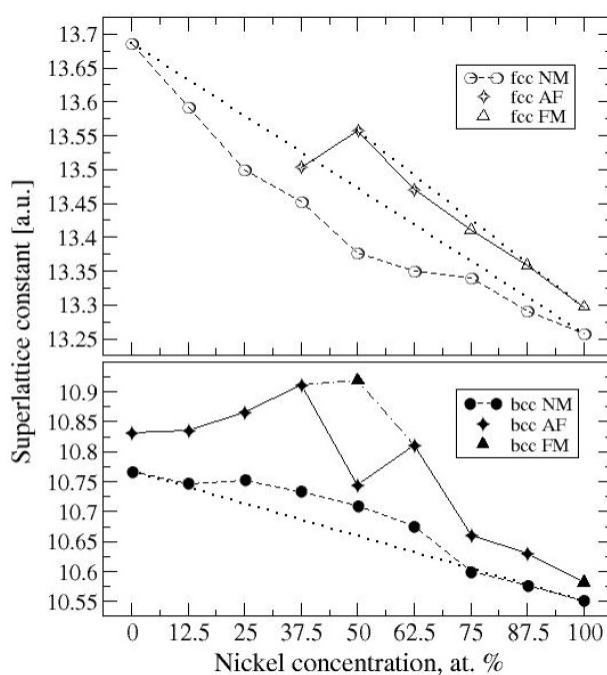
از نکات جالب توجه در این نوع آلیاژها، بروز گرمای تشکیل منفی در بازه کوچکی از غلظت است. آلیاژ  $Ni_xCr_{1-x}$  در بازه  $(0/6 - 0/78)$  دارای آنتالپی تشکیل منفی است. این بدان معناست که فقط در این بازه کوچک از غلظت آلیاژها، لحاظ ترمودینامیکی پایدار است. در برخی مطالعات این موضوع به رفتار توپولوژیکی الکترون در سطح فرمی در این محدوده از غلظت نسبت داده شده است [۱۲]. بدین معنی که در این غلظتها فاصله بین قله‌های پیوندی و ضد پیوندی در منحنیهای چگالی حالت از یکدیگر دور است و لذا انرژی فرمی غالباً در یک شبه گاف واقع می‌شود [۸] (شکل ۳).

از نتایج جالب دیگری که می‌توان از روی منحنی انرژی تشکیل استخراج کرد بروز دو گذار فاز ساختاری و مغناطیسی است (شکل ۴). گذار فاز ساختاری همان طور که در شکل مشخص است در غلظت ۲۲٪ نیکل رخ می‌دهد که در آن شبکه بلوری آلیاژ از bcc به fcc تغییر می‌کند. تغییر ساختار آلیاژ از شبکه کروم (bcc) به شبکه نیکل (fcc) در غلظتهای کم نیکل نشان می‌دهد که این عنصر بیش از کروم خواص ساختاری آلیاژ را تحت تأثیر خود قرار می‌دهد.

گذار فاز مغناطیسی در غلظتی در محدوده  $62/5 - 75/5$ ٪ رخ



شکل ۶. نحوه تغییرات مدول انبوه بر حسب غلظت نیکل در ساختارهای fcc (شکل بالا) و bcc (شکل پایین). خطوط نقطه‌چین برای مقایسه تغییرات پارامترها با قانون وگارد رسم شده‌اند.



شکل ۵. منحنی پارامتر شبکه ابریاخته بر حسب تغییرات غلظت نیکل در ساختارهای fcc (شکل بالا) و bcc (شکل پایین). خطوط نقطه‌چین برای مقایسه تغییرات پارامترها با قانون وگارد رسم شده‌اند.

### ۳. ۱. ۲. پارامتر شبکه و مدول انبوه

دادیم. ابریاخته اولی به دلیل پیروی از شرط همگنی بیشینه به جای ساختاری با نقاط دیگر نمودار سازگارتر است (هر چند به لحاظ مغناطیسی ناسازگار است) بنابراین برای مطالعه خواص ساختاری، همین طور که در ادامه خواهیم دید، حضور اطلاعات مربوط به آن (از جمله پایداری خط چین آورده شده است) به درک بهتر رفتار نمودار همگنی کمک می‌کند.

نتایج مندرج در شکل ۵ و ۶ نشان می‌دهد که پارامتر شبکه نیکل خالص کمتر از مقدار نظری در کربید خالص است. این رفتار ناشی از خواص ویژه عناصر واسطه است که با افزایش عدد اتمی آنها اوربیتالهای داخلی d مندرج پر شده و منجر به افزایش جاذبه الکتروستاتیکی آنها با هسته و در نتیجه کاهش شعاع اتمی می‌شود.

در سیستمهای حاوی ناخالصی، نحوه تغییرات پارامتر شبکه و مدول انبوه با میزان ناخالصی معمولاً با قانون وگارد مقایسه می‌شود. در این قانون تغییر خطی این دو پارامتر بر حسب غلظت ناخالصی پیش‌بینی شده است. همان گونه که از شکل‌های

در شکل‌های ۵ و ۶ نحوه تغییرات پارامتر شبکه و مدول انبوه آلیاژ  $Ni_xCr_{1-x}$  بر حسب غلظت نیکل در دو ساختار bcc و fcc نمایش داده شده‌اند. در ساختارهای bcc (بخش پایینی هر دو شکل) برای غلظت ۵۰٪ از نمودار محاسبات مغناطیسی، دو نقطه در نمودار رسم شده است که یکی با خط توپر و دیگری با خط چین به بقیه نمودار متصل شده است. نقطه‌ای که با خط چین به نمودار متصل شده مربوط به ابریاخته‌ای است که با شرط همگنی بیشینه آلیاژ ساخته شد اما پس از حل آن متوجه شدیم که حالت پایه آن دارای نظم فرومغناطیسی است که با نقاط مجاور سازگار نمی‌باشد. بنابراین بعضی ابریاخته‌های دیگر را مورد بررسی قرار داده و ساختاری را یافتیم که هرچند دارای همگنی کمتری است اما حالت پایه آن دارای نظم فری مغناطیسی بوده و پایدارتر از ابریاخته فوق‌الذکر است. نتایج مربوط به این ابریاخته را، که حالت پایه واقعی سیستم است، با نقطه‌ای که با خط توپر به نمودار متصل شده است نشان

و لذا سختی بلور را کاهش می‌دهد. این رفتار را می‌توان در تغییرات مدول انبوه ساختار مغناطیسی bcc (بخش پایین شکل ۶) که معکوس رفتار پارامتر شبکه در ساختار متناظر است مشاهده کرد. در غلظت ۵۰٪ که بیشترین تعداد پیوندهای ضعیف  $Ni\ddagger Cr$  در سیستم وجود دارد منحنی پارامتر شبکه (مغناطیسی bcc) دارای بیشینه و منحنی مدول انبوه دارای کمینه است.

دیدیم که ضعیف‌تر بودن پیوند  $Ni\ddagger Cr$  در مقایسه با دو پیوند  $Ni\ddagger Ni$  و  $Cr-Cr$  به خوبی رفتار خواص ساختاری آلیاژهای مغناطیسی bcc را توصیف می‌کند. شواهد دیگر دال بر ضعف پیوند  $Ni-Cr$  به قرار زیر هستند:

الف: انتظار آن است که مغناطش اتم کروم منزوی بیش از مقدار نظیر آن در بلور باشد و به عبارت پیوندهای بلوری موجب کاهش مغناطیدگی اتمها می‌شوند. ما این کمیت را برای اتم کروم بر حسب تعداد همسایه‌های نیکل آن رسم و مشاهده کردیم با افزایش تعداد همسایگان، مغناطش کروم افزایش می‌یابد و این حاکی از ضعیف شدن پیوندهای بلوری با افزایش تعداد همسایگان نیکل است (شکل ۷).

بررسی ساختار دو آلیاژ  $Ni_{0.75}Cr_{0.25}$  و  $Ni_{0.5}Cr_{0.5}$  که اتمهای نیکل و کروم در آن به صورت لایه‌ای قرار گرفته‌اند نشان می‌دهد که پس از واهلش، صفحات نیکل و کروم از یکدیگر دور شده‌اند (شکل ۸). این موضوع نیز می‌تواند دلیلی بر ضعف پیوند  $Ni-Cr$  باشد.

### ۲.۳. خواص مغناطیسی و الکترونی

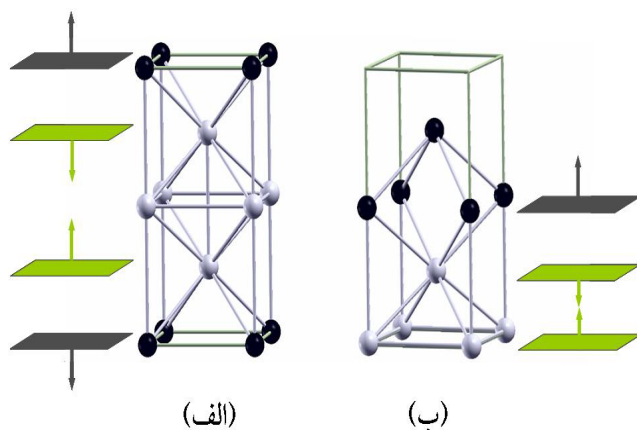
در بررسی خواص مغناطیسی آلیاژهای دوتایی با پایه  $Co, Ni, Fe$  معمولاً به طور سنتی به بررسی منحنی اسلیتر - پاولینگ پرداخته می‌شود [۱۳ و ۱۴]. در این نوع بررسی تمرکز بر روی آلیاژهایی با نظم فرومغناطیس است و سعی بر آن است که رابطه‌ای بین میانگین اشباع‌شدگی مغناطش اتمهای فوق با میانگین عدد اتمی اتمهای تشکیل دهنده آلیاژ برقرار شود. ورنس و همکارانش [۹] در سال ۲۰۰۳ با محاسبه خواص مغناطیسی آلیاژ کروم-نیکل به بررسی دقیق این آلیاژ و ارزیابی

۵ و ۶ پیداست این رفتار در قسمت اعظم منحنی مغناطیسی ساختارهای fcc و منحنیهای غیرمغناطیسی در هر دو ساختار fcc و bcc مشاهده می‌شود که بیانگر تبعیت نسبی این سیستمها از قانون وگارد است. اما منحنی مغناطیسی ساختار bcc از این قانون تبعیت نمی‌کند و لذا منحنیهای پارامتر شبکه و مدول انبوه نه تنها خطی و نزولی نیست بلکه در برخی از قسمتها صعودی نیز هست. استنباط ما این است که ساختارهای مغناطیسی لزوماً از قانون تجربی وگارد تبعیت نمی‌کنند.

اگر همان طور که در ابتدای بخش توضیح داده شد از بخش خط‌چین نمودار برای توصیف خواص ساختاری منحنی مغناطیسی ساختار bcc استفاده کنیم می‌توانیم این منحنیها را به دو بخش کلی صعودی و نزولی تقسیم کنیم. منحنی پارامتر شبکه در گستره ۰-۵۰٪ صعودی و در گستره ۵۰-۱۰۰٪ نزولی است در حالی که منحنی مدول انبوه (به استثنای غلظت ۲۵٪) رفتار معکوسی دارد. به نظر می‌رسد علت این رفتار غیر عادی در ضعف پیوند  $Ni-Cr$  در مقایسه با پیوندهای  $Cr-Cr$  و  $Ni\ddagger Ni$  در ساختار bcc باشد. با توجه به این که پیوند ضعیف‌تر معمولاً طولی‌تر نیز می‌باشد لذا انتظار داریم که با افزایش غلظت نیکل در گستره ۰-۵۰٪ با توجه به افزایش تعداد پیوندهای  $Ni\ddagger Cr$  متوسط فاصله اتمها از یکدیگر و در نتیجه پارامتر شبکه نیز بیشتر شود که این پیش‌بینی با شکل ۵ سازگار است. می‌بینیم که در گستره ۵۰-۱۰۰٪ پارامتر شبکه کاهش می‌یابد که ناشی از کاهش تعداد پیوندهای  $Ni\ddagger Cr$  است

همچنین افزایش مخلوط‌شدگی که معادل همگنی بیشتر است نیز باعث افزایش پارامتر شبکه می‌شود. منظور از افزایش مخلوط‌شدگی، افزایش تعداد همسایه‌های اول غیر هم‌جنس است و در آلیاژ دوتایی  $NiCr$  افزایش مخلوط‌شدگی هم‌سنگ افزایش تعداد پیوندهای  $Ni-Cr$  است. مشاهده می‌کنیم که در شکل ۵، در غلظت ۵۰٪ از منحنی مغناطیسی bcc، نقطه‌روی خط‌چین که مربوط به همگن‌ترین ابریاخته است و در نتیجه دارای بیشترین میزان مخلوط‌شدگی است پارامتر شبکه‌ای بزرگ‌تر از نقطه‌روی خط توپر دارد.

افزایش پیوندهای  $Ni\ddagger Cr$  شمار پیوندهای ضعیف را افزایش



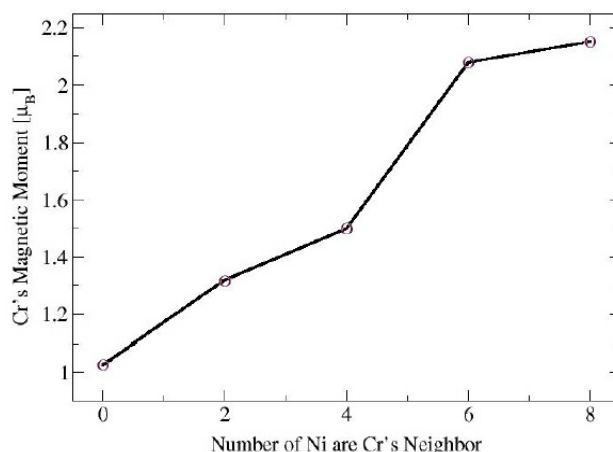
شکل ۸. دو ساختار لایه‌ای در شبکه bcc (الف)  $Ni_{0.25}Cr_{0.75}$  (ب)  $Ni_{0.5}Cr_{0.5}$  لایه‌های Ni و Cr در این ساختارها پس از واهلش از هم دور شده‌اند.

فرومغناطیس است. به نظر می‌رسد نوع برهمکنش هر اتم نیکل با همسایگان اول هم‌جنس خود تا حد زیادی متأثر از برهمکنش این اتم با همسایگان کروم آن باشد. به عبارت دیگر برهمکنش‌ها قوی کروم با نیکل چگونگی برهمکنش‌ها ضعیف‌تر را تعیین می‌کنند.

شود چنین نظمهایی در برهمکنش‌ها مبین آن است که برهمکنش‌ها مغناطیسی بین اتمها (به جز نزدیک‌ترین همسایگان در حالت نیکل نیکل) بسته به فاصله بین اتمها بین دو حالت فرو و پادفرومغناطیسی در نوسان است و چنین رفتاری با مکانیزم RKKY سازگار است.

در جدول ۳ مغناطیس‌ها را به ازای غلظتهای مختلف در ساختار fcc نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود در سه غلظت اول (۰، ۰/۲۵ و ۰/۵) مغناطیس‌های اتمی صفرند و در چهار غلظت بعدی (۰/۳۷۵، ۰/۵، ۰/۶۲۵ و ۰/۷۵) تنها کرومها مغناطیده‌اند لیکن مغناطیس نیکلها کم‌کم صفراند و بالاخره در دو غلظت نهایی (۰/۸۷۵ و ۱) آلایزها دارای نظم فرومغناطیس‌اند و تمامی اتمها مغناطیده‌اند.

غیرمغناطیسی شدن برخی ساختارها یا اتمها در آلایزهای با شبکه fcc کمی عجیب به نظر می‌رسد زیرا هر دو اتم Ni و Cr دارای انبوهه‌هایی مغناطیسی هستند. یکی از دلایل محتمل در



شکل ۷. منحنی مغناطیس Cr در ساختار bcc بر حسب تعداد همسایه‌های Ni آن.

منحنی اسلیتر-پاولینگ پرداختند. آنها نشان دادند که تغییرات ممان مغناطیسی بر حسب میانگین عدد اتمی از رابطه زیر تبعیت می‌کند:

$$\mu_{sp} = Z_m + 0.6 \quad (2)$$

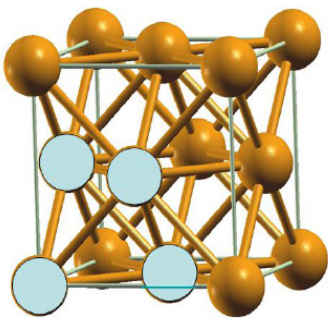
در شکل ۹ نتایج محاسبات ما با داده‌های دیگران مقایسه شده‌اند. همان طور که مشاهده می‌شود روند منحنیها به یکدیگر شبیه‌اند گرچه مقدار عددی مغناطیس‌های به دست آمده توسط گروه ما در تمام موارد کمی بیشتر از نتایج دیگران است که این رفتار به خاطر حساس بودن این کمیت به پارامترهایی مانند شعاع کره موافقین تین است.

برای شناخت عمیق‌تر خواص مغناطیسی این آلایز ما به بررسی نحوه برهمکنش‌ها مغناطیسی هر اتم با همسایگان اول و دوم خود پرداخته و سپس میزان پایداری مغناطیسی آلایزهای مختلف کروم نیکل را مورد مطالعه قرار دادیم. در ساختارهای bcc کرومها با همسایه اول و دوم هم‌جنس خود به ترتیب به صورت پادفرومغناطیس و فرومغناطیس و با همسایگان اول و دوم از نوع نیکل به ترتیب به صورت فرومغناطیس و پادفرومغناطیس برهمکنش دارند و در نهایت برهمکنش نیکل با همسایه دوم هم‌جنس خود به صورت فرومغناطیس است اما برهمکنش نیکلهایی که همسایه اول یکدیگرند از روند یکسانی تبعیت نکرده، در برخی موارد پادفرومغناطیس و در برخی دیگر

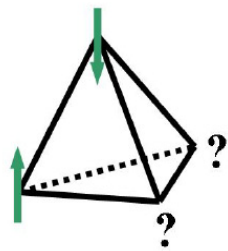


جدول ۳. مغناطشهای اتمی در آلیاژهای با ساختار fcc.

غلظت Ni	$M_{Cr_V}(\mu_B)$	$M_{Cr_V}(\mu_B)$	$M_{Cr_V}(\mu_B)$	$M_{Ni_V}(\mu_B)$	$M_{Ni_V}(\mu_B)$
۰/۰۰۰	۰/۰۰	---	---	---	---
۰/۱۲۵	۰/۰۰	۰/۰۰	---	۰/۰۰	---
۰/۲۵۰	۰/۰۰	---	---	۰/۰۰	---
۰/۳۷۵	+۰/۴۴	+۰/۹۸	-۱/۰۶	۰/۰۰	۰/۰۰
۰/۵۰۰	+۱/۹۲	-۱/۹۲	---	۰/۰۰	۰/۰۰
۰/۶۲۵	+۱/۶۶	+۱/۸۵	-۱/۸۹	۰/۰۰	۰/۰۰
۰/۷۵۰	+۲/۰۸	---	---	۰/۰۰	---
۰/۸۷۵	+۲/۰۳	---	---	+۰/۸۶	+۰/۳۷
۱/۰۰۰	---	---	---	+۰/۶۶	---



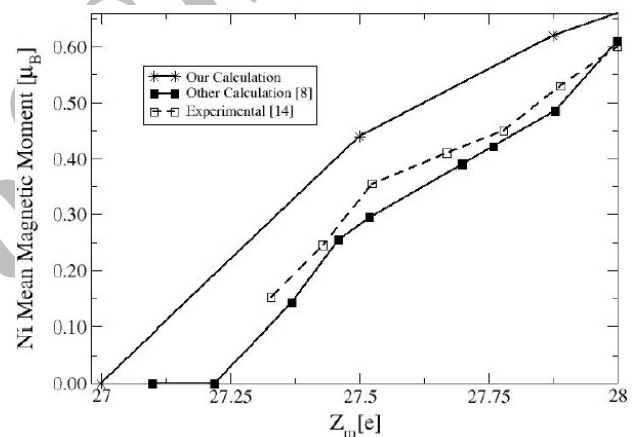
(الف)



(ب)

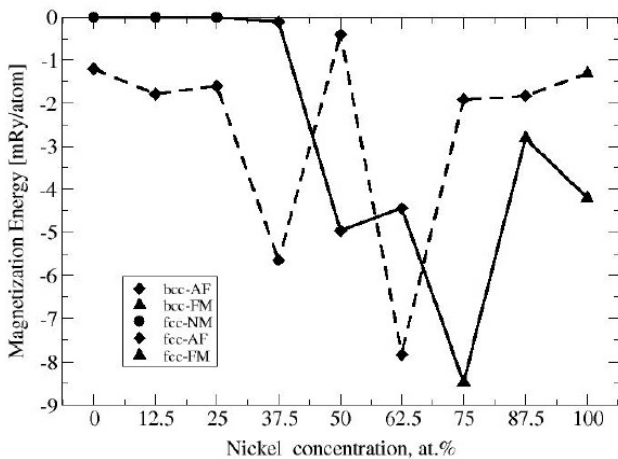
شکل ۱۰. الف) Cr با ساختار fcc که در آن اتم گوشه و تمام همسایگان اول آن (در این سلول) نشان داده شده‌اند. ب) نمی‌توان اتمها را در هرم به گونه‌ای چید که همه با هم برهمکنش پاد فرومغناطیس داشته باشند.

همسایگان خود به صورت پادفرو و با نیم دیگر به صورت فرومغناطیس برهمکنش خواهد کرد. این موضوع به لحاظ محاسباتی منجر به عقیم‌شدگی مغناطیسی اتمها می‌شود و مغناطش برخی یا همه اتمها صفر می‌شود. با توجه به بررسیهای اولیه و برخی محاسبات مقدماتی، این امکان وجود دارد که در صورت انجام محاسبات مغناطیسی غیرهم‌راستا، که در آن آرایش اسپینی اتمها محدود به دو حالت موازی و پادموازی نیست و اتمها می‌توانند جهت‌گیریهای مغناطیسی متعددی نسبت به یکدیگر داشته باشند، مسئله عقیم‌شدگی مغناطیسی



شکل ۹. نمودار اسلیتر-پاولینگ برای آلیاژ NiCr. (منحنی تغییرات میانگین مغناطش اتمی Ni بر حسب میانگین عدد اتمی).

رخ دادن چنین رفتاری تقارن موجود در ساختار fcc و نحوه برهمکنش اتمهای همسایه اول با یکدیگر به نظر می‌رسد. به عنوان مثال در شکل ۱۰ الف ساختار fcc کروم خالص نشان داده شده است. قبلاً ذکر شد که کرومهای همسایه اول به صورت پادفرومغناطیس برهمکنش دارند. همان طور که در شکل مشخص شده است در ساختار fcc چهار اتم به صورت هم‌زمان و دو به دو نزدیک‌ترین همسایه یکدیگر هستند. بنابراین هیچ آرایش اسپینی را نمی‌توان یافت که طی آن مغناطش هر چهار اتم به صورت هم‌زمان با یکدیگر پادموازی باشد و در هر صورت هر اتم بالاجبار با نیمی از نزدیک‌ترین



شکل ۱۱. منحنی انرژی مغناطیسی حالت‌های پایدار ساختارهای fcc (خط توپر) و bcc (خط چین).

قطبیدگی اسپینی در سطح فرمی صفر است. با افزایش غلظت Ni، میزان الکترونها با اسپین بالا روی سطح فرمی افزایش یافته که این عامل نیز منجر به افزایش متوسط قطبیدگی اسپینی می‌شود.

نکته جالب توجه در این نتایج قطبیدگی چشمگیر ۹۰ در صدی آلیاژ  $Ni_{0.75}Cr_{0.25}$  است که این مقدار بالای سطح فرمی در این سیستم به کارگیری آن را در کاربردهای اسپینترونیکی می‌دهد. روی آن که علت قطبیدگی اسپینی بالا در این آلیاژ ردیابی شوند، منحنی چگالی حالت (DOS) را برای اسپینهای رو به بالا و پایین در این آلیاژ محاسبه و در شکل ۳ نمایش داده شده است. مشاهده می‌شود که شبه گاف موجود در منحنی اسپین پایین عامل اصلی بروز این قطبیدگی است.

#### ۴. نتیجه‌گیری

ما خواص ساختاری، مغناطیسی و الکترونی آلیاژ  $Ni_xCr_{1-x}$  در غلظت‌های  $\{0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, 1\}$  را به طور مبسوط مورد بررسی قرار دادیم. مشاهده شد که بیشترین تمایل به تشکیل آلیاژ در محدودی غلظت (۰/۷۸ و ۰/۶) با ساختار fcc است. ضمناً گذار فاز ساختاری در غلظت ۰/۲۲ رخ می‌دهد که بیانگر تأثیر بیشتر نیکل بر خواص ساختاری است و گذار فاز مغناطیسی

اتمها در برخی ساختارهای fcc مرتفع شود.

یکی از کمیات مفید در بررسی خواص مغناطیسی مواد انرژی مغناطیسی است که انرژی مورد نیاز برای مغناطیده کردن یک سیستم است و به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$E_{magnetization} = E_{mg} - E_{Nonmg} \quad (2)$$

که  $E_{mg}$  و  $E_{Nonmg}$  به ترتیب کمینه انرژی حالات غیرمغناطیسی و مغناطیسی منحنیهای انرژی بر حسب حجم هستند.

این پارامتر می‌تواند معیاری از پایداری مغناطیسی ماده باشد. ما انرژی مغناطیسی آلیاژ  $Ni_xCr_{1-x}$  را به ازای غلظت‌های مختلف در دو ساختار bcc و fcc به تفکیک محاسبه و نتایج را در شکل ۱۱ ارائه نمودیم. می‌توان از نتایج قابل ذکر در مورد این نمودار پایداری بالای آلیاژ  $Ni_{0.75}Cr_{0.25}$  با ساختار fcc نسبت به دیگر نمونه‌هاست.

کمیت مهم دیگری که مورد بررسی قرار گرفت قطبیدگی اسپینی بر روی سطح فرمی است که از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$P = \frac{DOS_{Up}(\epsilon_F) - DOS_{Down}(\epsilon_F)}{DOS_{Up}(\epsilon_F) + DOS_{Down}(\epsilon_F)} \quad (3)$$

این پارامتر معیاری از میزان بالای الکترونها هم اسپین در سطح فرمی است. هر چه P بزرگ‌تر باشد بکارگیری ماده به عنوان منبع جریان اسپینی در صنعت اسپینترونیکی مناسب‌تر است. این قطبیدگی برای آلیاژهای مختلف در دو ساختار bcc و fcc به تفکیک محاسبه و نتایج به ترتیب در دو جدول ۴ و ۵ ارائه شده‌اند. در آلیاژهای bcc و با غلظت کم Ni بر همکنش مغناطیسی غالب در سیستم پادفرمغناطیس است به همین خاطر منحنیهای چگالی اسپینی بالا و پایین این گونه سیستمها تقریباً مشابه‌اند (که از دو ستون میانی جدول ۴ نیز می‌توان این موضوع را درک کرد) به همین دلیل قطبیدگی اسپینی این آلیاژها بسیار کم است. با افزایش غلظت Ni تشابه منحنیها بهم خورده و همین عامل منجر به افزایش متوسط قطبیدگی اسپینی در سطح فرمی می‌شود. در حالت fcc نیز چنین نظمی حاکم است. در سه غلظت اول به علت عمیق‌شدگی محاسباتی اتمها غیرمغناطیده و در نتیجه

جدول ۴. چگالی حالات الکترونی با اسپین بالا و پایین و درصد قطبیدگی در سطح فرمی برای آلیاژهای با ساختار bcc.

آلیاژ با ساختار bcc	$DOS_{up}/atom$	$DOS_{down}/atom$	درصد $P_{spin}$
Cr	۰/۳۰	۰/۳۰	۰
$Ni_{0.125}Cr_{0.875}$	۰/۳۷۰	۰/۳۴	۵
$Ni_{0.25}Cr_{0.75}$	۰/۶۶	۰/۵۱	۱۳
$Ni_{0.375}Cr_{0.625}$	۰/۵۲	۰/۵۰	۲
$Ni_{0.5}Cr_{0.5}$	۰/۹۹	۰/۹۸	۱
$Ni_{0.625}Cr_{0.375}$	۱/۱۷	۰/۲۶	۶۴
$Ni_{0.75}Cr_{0.25}$	۰/۴۵	۰/۳۳	۱۶
$Ni_{0.875}Cr_{0.125}$	۰/۹۰	۰/۲۲	۶۲
Ni	۱/۱۷	۰/۱۸	۷۳

جدول ۵. چگالی حالات الکترونی با اسپین بالا و پایین و درصد قطبیدگی در سطح فرمی برای آلیاژهای با ساختار fcc.

آلیاژ با ساختار fcc	$DOS_{up}/atom$	$DOS_{down}/atom$	درصد $P_{spin}$
$Ni_{0.25}Cr_{0.75}$	۰/۵۵	۰/۵۵	۰
$Ni_{0.375}Cr_{0.625}$	۰/۵۵	۰/۵۵	۰
$Ni_{0.5}Cr_{0.5}$	۰/۶۹	۰/۶۹	۰
$Ni_{0.625}Cr_{0.375}$	۰/۸۲	۰/۳۵	۴۰
$Ni_{0.75}Cr_{0.25}$	۰/۹۸	۰/۰۶	۸۹
$Ni_{0.875}Cr_{0.125}$	۱/۲۳	۰/۶۰	۳۴
Ni	۱/۵۴	۰/۱۷	۸۰

از محاسبات انرژی مغناطیسی و قطبیدگی اسپینی در سطح فرمی نوید آن را می‌دهد که آلیاژ  $Ni_{0.75}Cr_{0.25}$  به دلیل قطبیدگی اسپینی بالا آلیاژی مناسب برای کاربردهای اسپینترونیک باشد.

#### قدردانی

این مقاله حاصل یک کار پژوهشی است که هزینه‌های آن توسط دانشگاه صنعتی اصفهان تأمین شده است. در ضمن مساعدت مرکز بین‌المللی فیزیک نظری عبدالسلام (ICTP) نیز درخور اذعان است.

نیز در غلظتی در محدوده (۰/۷۵ و ۰/۶۲۵) رخ می‌دهد که این گذار نیز مبین تأثیر بیشتر کروم بر خواص مغناطیسی است. همچنین محاسبات ما مؤید آن است داد که پیوند Ni-Cr ضعیف‌تر از پیوندهای Ni-Ni, Cr-Cr است به همین دلیل در بعضی از غلظتها تمایل به تشکیل ساختارهای لایه‌ای دارند. مکانیزم برهمکنش مغناطیسی آنها در ساختارهای bcc بی‌شبهت به مدل RKKY نمی‌باشد. بدین ترتیب که نیکل با همسایگان اول و دوم کروم خود به ترتیب به صورت فرومغناطیس و پادفرومغناطیس برهمکنش دارد و کرومهایی که همسایه اول و دوم یکدیگرند نیز به ترتیب به صورت پادفرو و فرومغناطیس برهمکنش دارند. نتایج حاصل

## مراجع

- B 73 (2006), 104416.
9. A Vernes, H Ebret and J Banhart, *Phys Rev. B* **68** (2003) 134404
  10. P Blaha, et al., "wien2k An Augmented plane wave plus Local orbital programs for calculating crystal properties", Vienna University of Technology Austria (2001).
  11. J P Peredew, K Burke and M Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett* **77** (1996).
  12. E A Smirnova, A Korzhavii, Yu Kh Vekilov, B Johansson, I A Abrikosov, *Phys Rev. B* **64** (2001) 020101.
  13. J Kübler "Theory of Itinerant Electron Magnetism", Oxford University Press, (2000).
  14. E G Moroni and T Jarborg, *Phys Rev. B* **47** (1992) 325.
  15. A R Williams, V L Malozemoff and K Terakura, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-19** (1983) 1983.
  1. S J Hashemifar, N Ghaderi, S Sirousi and H Akbarzadeh, *Phys Rev. B* **73** (2006) 165111.
  2. E Fawcett, *Rev. Mod. Phys.* **60** (1988) 209.
  3. S J Hashemifar, N Ghaderi, S Sirousi and H Akbarzadeh, *Iranian J. of Phys. Research*, **5**, No1, (2005).
  4. K Gelin, "Preparation and Characterization of Sputter Deposited Spectrally Selective Solar Absorber" Uppsala University, (2004).
  5. R Hultgren, P D Desai, D T Hawkins, M Gleiser and K K Kelly, "Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys", American Society for Metals Park, Ohio, (1973)
  6. W A Dench, *Trans. Faraday Soc.* **59** (1962) 1279-1292.
  7. P Olsson, I A Abrikosov, *J of Nuclear Materials*, **321** (2003) 6-10.
  8. P Olsson, I A Abrikosov and J Wallenius, *Phys Rev.*

Archive of SID