

آلیاژسازی مکانیکی پودر MnTe *

ناصر تجبر^(۱)محمد رضا علی نژاد^(۲)

چکیده پودر Mn-Te به روش مکانیکی و با استفاده از آسیاب SPEX تهیه شد. آسیاب کردن پودر در محیط هوا نشان داد بدون آنکه فاز MnTe تشکیل گردد، بلورک های عناصر اولیه شکسته و اکسید می شوند. پراش پرتو ایکس از نمونه هایی که در محیط گاز خنثی (آرگون) و در شرایط بهینه آسیاب شده بودند نشان داد که پس از ۱۲۰ دقیقه آسیاب کردن، آلیاژ MnTe همراه با فاز MnTe₂ تشکیل می شود. با ادامه آسیاب کردن قله های پراشی مربوط به فاز MnTe تضعیف می شوند و در مقابل فازهای ناخواسته ای متشکل از عناصر اولیه و آهن، شکل می گیرند. در آسیاب کردن های طولانی تر از حدود ۱۲ ساعت، در صد فاز MnTe شدیداً کاهش می یابد در حالی که فاز MnTe₂ حتی پس از ۱۱۰ ساعت آسیاب کردن همچنان پابرجا می ماند. واژه های کلیدی نیم رسانای پادفرومغناطیسی، آلیاژسازی مکانیکی، فاز MnTe.

Mechanical Alloying of MnTe Powder

N. Tajabor

M. R. Alinejad

Abstract Mn-Te powder is prepared by SPEX milling method. Primary results of air-milled Mn-Te mixture show that original crystallites are gradually broken and oxidized without any MnTe phase formation. X-ray pattern of argon-milled powders show MnTe crystallites after 120 min. milling, accompanying with Mn-Te₂ phase. Diffraction peaks of MnTe phase are weakened for longer milling times and some unwanted iron impurity phases gradually appear. The percentage of MnTe phase in products decreases considerably for longer than 12 hours milling times, while MnTe₂ phase remains stable even after 110 hours of milling.

Key words Antiferromagnetic Semiconductor, Mechanical Alloying, MnTe phase.

* نسخه اولیه مقاله در تاریخ ۸۰/۱۱/۲ و نسخه نهایی آن در تاریخ ۸۱/۹/۱۶ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) استاد گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی "مشهد"

(۲) استادیار گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی "مشهد"

مقدمه

در این مقاله آلیاژسازی مکانیکی بسبب لور نیمرسانای MnTe برای اولین بار گزارش می‌شود. خواص نوری، الکتریکی، مغناطیسی و گرمایی نمونه‌های بسبب لور [1] و تک بلور [2] از این ترکیب بطور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. این آلیاژ دارای ساختار بلوری مکعبی NaCl (δ -MnTe) در دماهای بالاتر از 1151°C ، و ساختار ششگوشی NiAs (α -MnTe) در دماهای پایینتر از 945°C است. ترکیب MnTe یک نیمرسانای پادفرومغناطیسی با گاف انرژی مستقیم $1/3\text{eV}$ است. آلیاژهای شبه دوتایی آن (از جمله Cd-Mn-Te یا Zn-Mn-Te) در صنعت آشکارسازها و همچنین دستگاههای مغناطوالکترونی (از قبیل چاههای کوانتومی که به صورت شیرهای اسپینی جریان عمل می‌کنند) کاربرد دارند.

تهیه این ترکیب به روش ذوب مخلوط عناصر اولیه با دشواری‌های عدیده‌ای همراه است که از دو منشأ متفاوت ریشه می‌گیرند [3]. اولاً، در نمودار فاز آلیاژ دوتایی Mn-Te مجموعه‌ای از فازهای مختلف از جمله α -MnTe، β -MnTe، γ -MnTe، MnTe_2 و غیره مشاهده می‌شود که هر فاز در یک محدوده دمایی مشخص پایدار بوده و با گذارهای شیمیایی مختلف (مثل پریکتیک، اوتکتیک و ...) به هم تبدیل می‌شوند. ثانیاً، عناصر Mn و Te تمایل زیادی به واکنش با فلزات و نیز سیلیس دارند، که آلیاژهای آنها به عنوان ظرف در کوره‌ها بکار می‌روند [4]. بنابراین، در این پژوهش تلاش شد تا پودر بسبب لور MnTe به روش سریع و کم هزینه آلیاژسازی مکانیکی تهیه شود. بر اساس نتایج گزارش شده [5-8]، روش آلیاژسازی مکانیکی SPEX معمولاً در زمینه تهیه آلیاژ عناصری با چکشخواری کاملاً متفاوت (مثل Mn و Te) موفق‌تر است. البته در این زمینه نفوذ عناصر در جهت تشکیل یک محلول جامد نیز نقش تعیین کننده‌ای دارد.

روش تحقیق

عناصر اولیه Mn و Te مورد استفاده در این تحقیق به شکل پودری با ذرات کوچکتر از 200 میکرون هستند. درجه خلوص Mn برابر با 99% و در مورد Te برابر با $99/9\%$ ، از محصولات دو شرکت فلوکا و مرک، است. جرم مواد اولیه با دقت $0/01$ گرم اندازه‌گیری شد. با توجه به این که دمای ذوب پایین Te (450°C) احتمال تبخیر یا واکنش آن با بدنه ظرف آسیاب را بیشتر می‌کند، و به منظور جبران اتلاف جرم مربوطه، جرم تلور همواره در حدود $0/5\%$ بیشتر از موازنه شیمیایی یک به یک، MnTe، انتخاب شد. مخلوط پودری عناصر اولیه به همراه گلوله‌های کرومی درون یک ظرف استوانه‌ای شکل از جنس فولاد پادزنگ به قطر و ارتفاع $4/5\text{ cm}$ قرار داده شدند. با توجه به این که درب ظرف استوانه‌ای به صورت رزوه‌ای بسته می‌شود، محکم کردن آن به کمک نوار تفلون، به نحوی که فضای درون ظرف به طور کامل از محیط بیرون جدا شود، میسر شد. گلوله‌های کرومی مورد نیاز از جنس فولاد پادزنگ با روکش سخت کروم انتخاب شدند. به طور کلی، گلوله‌های مورد استفاده در آسیاب‌های پر انرژی بایستی دارای دو ویژگی اصلی زیر باشند. اول اینکه در برابر خوردگی مقاوم باشند، دوم اینکه، در برابر ضربات محکم و پی در پی حاصل از برخورد شدید با ظرف و دیگر گلوله‌ها دارای استحکام و چقرمگی کافی باشند. از آنجا که مقاومت به ضربه گلوله‌های فولادی بیشتر از انواع سرامیکی است، معمولاً استفاده از آنها در آسیاب-کردن پر انرژی SPEX ترجیح داده می‌شود. در مراحل آغازین آزمایش و پس از انجام حدوداً 12 ساعت آسیاب کردن با استفاده از گلوله‌های فولادی به قطر 12 mm مشاهده شد که چنانچه در ظرف آسیاب بلافاصله پس از آسیاب کردن، که هنوز محصولات گرم هستند، باز شود محصولات شروع به سوختن می‌کنند، به نحوی که دود و تغییر رنگ ایجاد شده در آنها قابل رؤیت بوده و ظرف آسیاب گرم‌تر می‌شود. گرم‌تر شدن ظرف

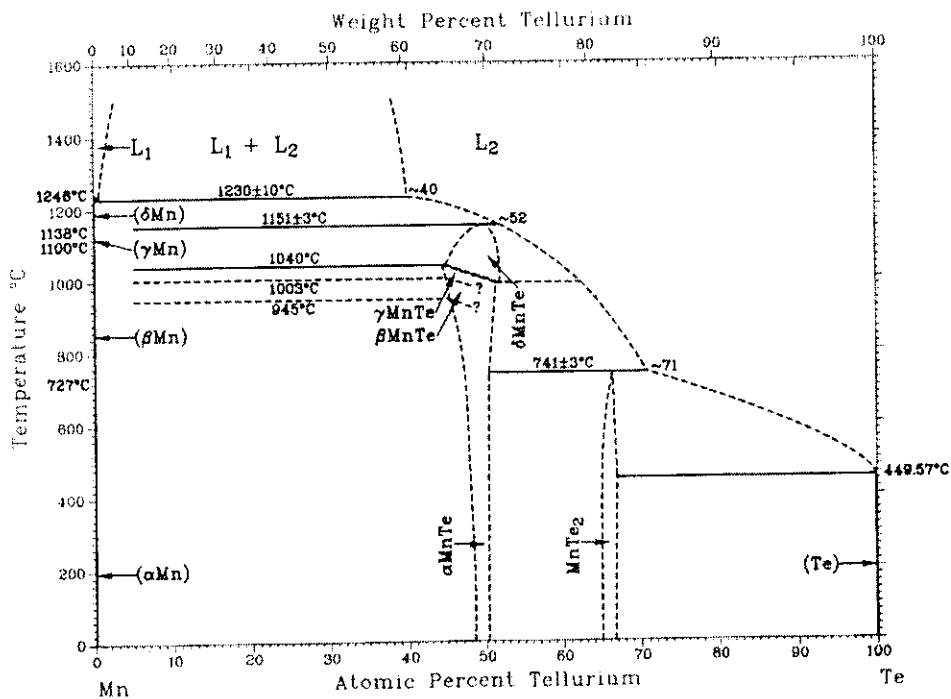
برای آسیاب کردن، یک دستگاه آسیاب ارتعاشی SPEX با دور موتور ثابت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه به کار برده شد. این آسیاب قادر است ظرف آسیاب را به طور همزمان در سه امتداد عمود بر هم XYZ با فرکانس ۱۰ Hz به نوسان در آورد. مدت زمان کار آسیاب در بازه زمانی صفر تا ۶۰ دقیقه با دقت یک دقیقه قابل تنظیم است. برای جلوگیری از افزایش دما، آسیاب کردن‌های طولانی‌تر از ۳۰ دقیقه به بخش‌های زمانی ۳۰ دقیقه‌ای تقسیم و در حد فاصل آنها تا خنک شدن آسیاب و ظرف تأمل شد. افزایش دمای دستگاه باعث توقف فرآیند تشکیل آلیاژ می‌شود، زیرا احتمال حضور فاز چکشخوار Te با دمای ذوب نسبتاً پایین 450°C در حالت مایع افزایش می‌یابد، و در نتیجه ذرات Te پس از چگالش به سرعت بزرگ می‌شوند. در پی افزایش اندازه ذرات Te، سطح مؤثر تماس آنها با محیط کاهش یافته و فرآیند تشکیل آلیاژ عملاً متوقف خواهد شد [6]. در مواردی که به افزایش دمای دستگاه توجه نشده بود، ذرات کروی Te با قطر تا ۲ mm در محصولات آسیاب شده مشاهده شدند.

برای تهیه آلیاژ MnTe به روش مذاب، پودر مواد اولیه با یک فشار محدود پرس شده و سپس درون یک لوله استوانه‌ای از جنس کوارتز به قطر داخلی ۱ cm، که بیشتر یک انتهای آن با شعله پر دما بسته شده بود، قرار داده شد. متراکم کردن پودرها برای جلوگیری از مکیده شدن آنها حین تخلیه هوای درون لوله کوارتز به کمک دستگاه نشان داده شده در شکل (۲) ضروری بود. به منظور جلوگیری از واکنش مواد با بدنه لوله کوارتز، دیواره داخلی لوله با لایه سخت کربن اندود شد. برای این منظور، ابتدا دیواره داخلی ظرف آغشته به تولوئن با خلوص ۹۹/۹۹٪ شد.

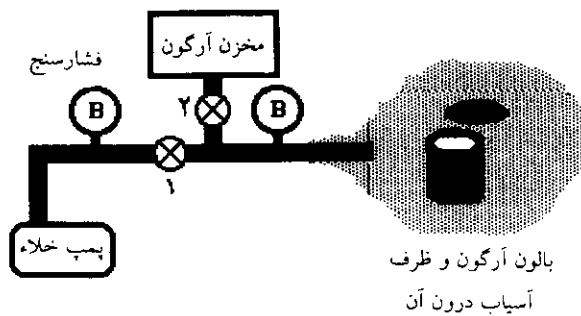
سپس، در حالی که انتهای باز لوله به وسیله پشم کوارتز مسدود شده بود، ظرف آغشته به تولوئن به مدت چند دقیقه در دمای 900°C گرما داده شد. باید توجه

ظرف می‌تواند ناشی از اکسایش محصولات در مجاورت هوا باشد. از آنجا که گلوله‌های بزرگتر هنگام برخورد انرژی بیشتری را ایجاد می‌کنند، و با توجه به نمودار فاز آلیاژ دوتایی [9] Mn-Te (شکل ۱)، می‌توان گفت که، وجود هر یک از فازهای دمای بالا (مثل δ -MnTe) در محصولات این مرحله یک فاز غیر تعادلی تشکیل می‌دهد، که در مجاورت هوا احتمال اکسایش آن طی یک واکنش گرمازا زیاد است. بنابراین آسیاب کردن‌ها با استفاده از گلوله‌های کوچکتری با قطر ۱۰ mm انجام شدند. همچنین مشخص گردید که بهتر است جرم گلوله‌ها ده برابر جرم مخلوط مواد اولیه باشد، و مجموعه گلوله‌ها و مواد تنها حدود ۳۰٪ از حجم ظرف آسیاب را اشغال کرده باشند. در آسیاب کردن‌های انجام شده در این تحقیق، مقدار ۳ گرم منگنز با ۷ گرم تلور مخلوط شده و به همراه ۲۵ عدد گلوله فولادی به قطر ۱۰ mm درون ظرف آسیاب قرار داده شده‌اند.

به منظور جایگزین کردن هوای درون ظرف آسیاب با گاز آرگون، از دستگاهی با شمای شکل (۲) استفاده شد. در این دستگاه، ظرف محتوی گلوله‌ها و مواد مورد آزمایش در یک محفظه پلاستیکی مقاوم در برابر نشت گاز قرار داده می‌شود. خروجی محفظه پلاستیکی به خروجی یک پمپ مکنده چرخشی و گاز آرگون متصل شده است. فشار گاز درون محفظه توسط یک فشارسنج قابل رؤیت است. به کمک شیرهای گاز ۱ و ۲ در شکل (۲)، مکش هوای درون محفظه و جایگزین کردن آن با گاز آرگون میسر است. برای اطمینان از جایگزین شدن گاز آرگون در محفظه، عملیات مکش و فلاش گاز آرگون باید چندین بار تکرار شود. پس از آخرین مکش، فشار درون محفظه به وسیله تزریق آرگون تقریباً مساوی با فشار محیط آزمایشگاه تنظیم می‌شود. با توجه به انعطاف پذیری محفظه پلاستیکی، می‌توان درب ظرف آسیاب را از بیرون محفظه بست.



شکل ۱ نمودار فاز آلیاژ دوتایی MnTe [9]



شکل ۲ دستگاه جایگزینی هوای درون ظرف آسیاب با گاز آرگون

نتایج و بحث

شکل (۳) طرح‌های پراش پرتو ایکس از محصولات یک آزمایش ناموفق روی مخلوط عناصر Mn و Te، که در محیط هوا انجام شده بود، را نشان می‌دهد. افزایش پهنای زاویه‌ای قله‌های پراشی با مدت زمان آسیاب کردن و عدم ظهور قله‌های پراشی جدید نشان می‌دهد که تداوم آسیاب کردن تنها باعث کوچکتر شدن اندازه بلورک‌های عناصر اولیه در پودر می‌شود. در واقع آلیاژسازی مکانیکی زنجیره‌ای از فرآیندهای شکسته شدن ذرات و جوش سرد بین آنهاست [6]. با شکسته شدن هر ذره سطوح فعال جدیدی ایجاد می‌شوند که آمادگی واکنش با محیط را دارند. انرژی لازم برای شروع پیوند شیمیایی بین هر زوج از این سطوح حین برخورد گلوله‌ها تأمین می‌شود. بنابراین، نتیجه‌ی اخیر نشان می‌دهد که سطوح فعالی که پس از شکسته شدن هر ذره ایجاد شده‌اند، به سرعت در مجاورت هوا اکسیده می‌شوند. این لایه‌های اکسیده‌شده پایدار هستند که آسیاب کردن در شرایط موجود انرژی لازم برای شروع پیوند شیمیایی بین آنها را تأمین نمی‌کند. از این رو، تنها اثر آسیاب کردن تخریب بیشتر شبکه بلوری مواد اولیه است. فرآیند شکسته شدن بلورک‌ها طی ۵ ساعت اول آسیاب‌کاری در محیط هوا تداوم دارد.

در بررسی مجدد طرح‌های پراشی شکل (۳)، اثری از یک بیشینه پهن که مشخصه یک فاز آمورف است [۱۰]، مشاهده نمی‌شود. تحقیقات انجام شده در زمینه ساخت آلیاژهای آمورف نشان داده‌اند که، برای ساخت آنها لازم است انرژی ایجاد شده حین برخورد گلوله‌ها در یک حد متوسط باشد [7]. این حد متوسط با تنظیم اندازه گلوله‌ها، یا فرکانس نوسان آسیاب، قابل دستیابی است. در یک فرکانس ثابت، با توجه به این که انرژی تولید شده در محل برخورد گلوله‌ها با افزایش قطر آنها زیاد می‌شود [8]، از این رو با انتخاب درست اندازه گلوله‌ها می‌توان انرژی متوسط لازم برای

کرد که به منظور حفظ سختی لایه کربن ایجاد شده، قبل از باز کردن درب لوله باید تا سرد شدن کامل آن صبر کرد.

برای جایگزین کردن هوای درون لوله کوارتز با آرگون، انتهای باز لوله توسط یک لوله لاستیکی به خروجی پمپ و گاز آرگون در شکل (۲) متصل شد. پس از چند بار تکرار عملیات مکش توسط پمپ و تزریق گاز آرگون، لوله محتوی نمونه از ناحیه کمر به کمک شعله بسته شد. کپسول محتوی نمونه که به این ترتیب آماده شده بود، به طور عمودی در یک کوره با دمای قابل تنظیم با دقت 1°C قرار داده و حرارت دهی شد.

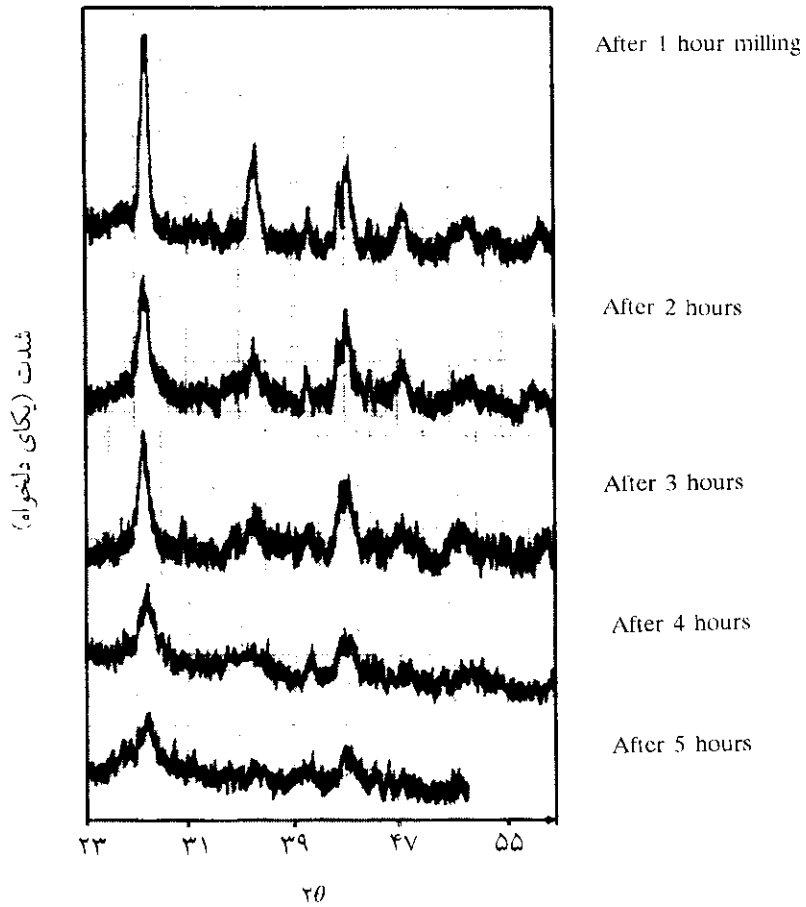
مطالعات مربوط به فازهای بلوری با استفاده از پراش پرتو ایکس، با تابش $\text{Cu-K}\alpha$ انجام شدند. به کمک محاسبه سطح محصور زیر شدیدترین قله پراشی هر فاز، A_i ، و مقایسه مقادیر بدست آمده برای فازهای مختلف می‌توان درصد جرمی هر فاز در جرم کل محصول را به طور تقریبی بدست آورد [8]. به این ترتیب که:

$$i \text{ درصد جرمی فاز } i = \frac{A_i}{\sum_j A_j} \quad (1)$$

خاطر نشان می‌سازد که در این تخمین بلورک‌های خیلی ریز و فازهای آمورف موجود در محصول نادیده گرفته می‌شوند. قطر متوسط بلورکها نیز به کمک رابطه تقریبی شِرر تخمین زده شد. مطابق با این رابطه، قطر بلورک‌ها برحسب زاویه شدیدترین قله پراشی، θ_B ، و نیم‌پهنای زاویه‌ای آن، B ، به صورت زیر نوشته می‌شود [۱۰]:

$$d = \frac{0.94 \lambda}{B \cos \theta_B} \quad (2)$$

در این رابطه ضریب λ طول موج پرتو ایکس است که در این تحقیق برابر با 1.5418 \AA می‌باشد.



شکل ۳ طرح‌های پراش پرتو ایکس از محصولات آسیاب شده در محیط هوا به مدت‌های ۱ الی ۵ ساعت. کلیه طرح‌های پراشی با استفاده از تابش $Cu - k_{\alpha}$ تهیه شده‌اند.

به تدریج ضعیف شده و به جای آن قله‌های پراشی $MnTe$ ظاهر می‌شوند.

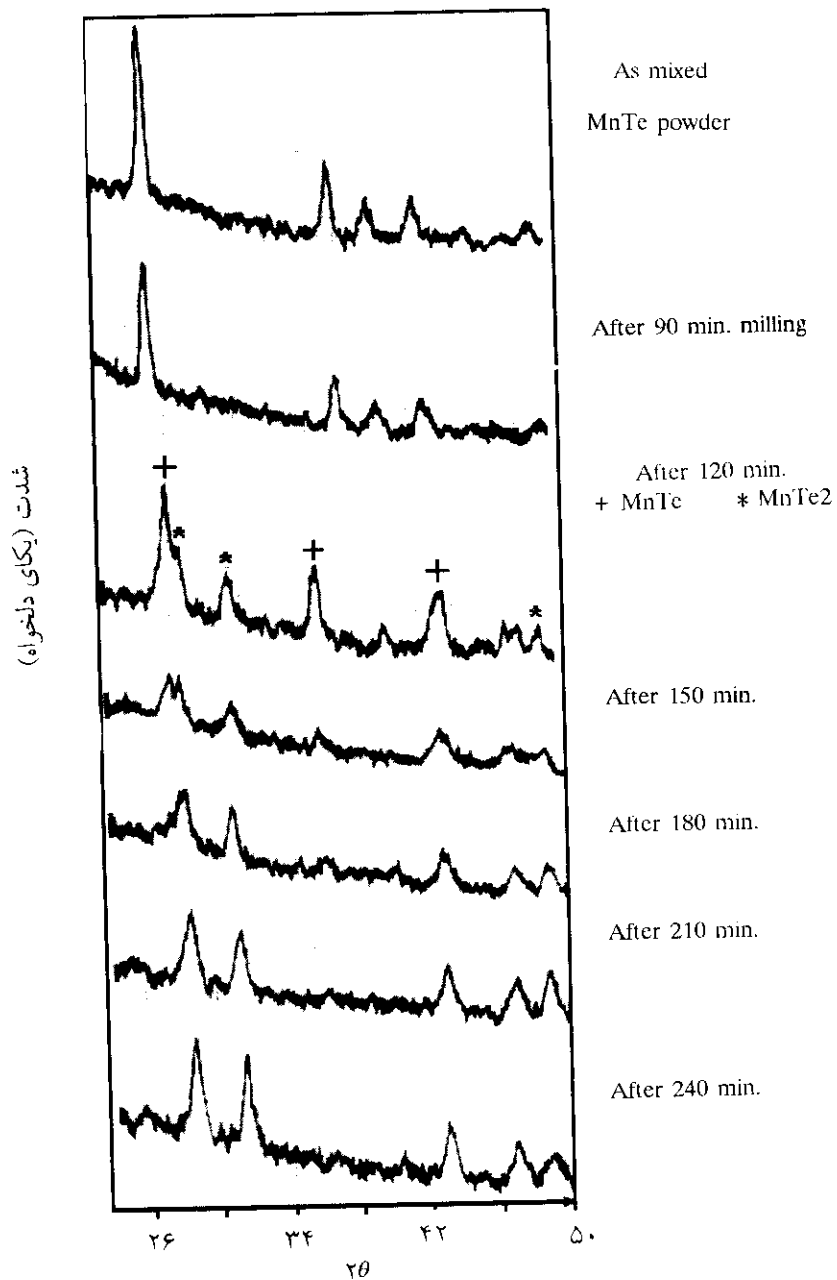
نتایج ارزیابی درصد جرمی هر فاز در جرم کل محصولات بر اساس رابطه ۱ در جدول (۱) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که در محصولات آسیاب کردن شده به مدت ۱۲۰ دقیقه، در حدود ۵۰٪ فاز $MnTe$ و ۲۵٪ فاز $MnTe_2$ وجود دارد. حدود ۲۵٪ باقیمانده متشکل از فازهای اولیه و ناخالصی‌ها (از جمله $FeMn_4$) می‌باشند.

شکل (۴) از نظر پهنای قله‌های پراشی نیز حاوی اطلاعات قابل ملاحظه‌ای است. به اعتبار رابطه تقریبی شرر (رابطه ۲)، اندازه بلورک‌ها رابطه معکوس با پهنای زاویه‌ای قله‌های پراشی دارد [۱۰]. به منظور کاهش خطای ذاتی رابطه شرر، نسبت قطر بلورک‌های هر فاز پس از مدت زمان آسیاب کردن t ، $d(t)$ ، به قطر آنها در اولین مرتبه‌ای که شدیدترین قله مربوط به آن فاز در طرح پراش پرتو ایکس ظاهر شده بود، d_i ، محاسبه شد. نتایج این محاسبات در بازه زمانی صفر تا ۲۴۰ دقیقه در شکل (۵) نشان داده شده است. در این شکل، قطر بلورک فازهایی که پس از مدتی در طرح پراش پرتو ایکس ناپدید شده‌اند، برابر با صفر منظور شده است. ملاحظه می‌شود که، اندازه بلورک‌های عناصر اولیه بطور مداوم با افزایش زمان آسیاب کردن کاهش می‌یابد. این در حالی است که، بلورک‌های آلیاژ $MnTe$ پس از مدت ۱۲۰ دقیقه، و آلیاژ $MnTe_2$ پس از حدود ۱۸۰ دقیقه، به بزرگترین اندازه ممکن می‌رسند. همین شکل نشان می‌دهد که، آسیاب کردن به مدت طولانی‌تر از ۱۲۰ دقیقه باعث کاهش اندازه بلورک‌های $MnTe$ خواهد شد.

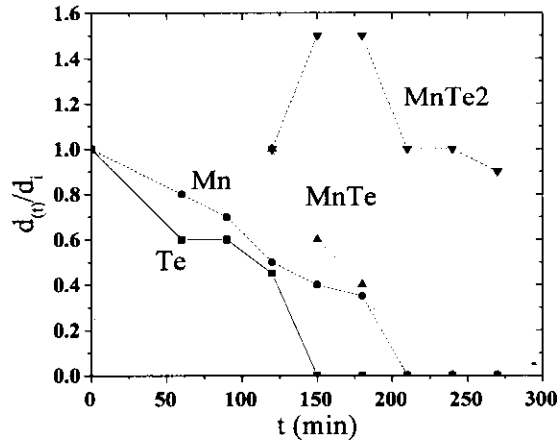
شکل (۶) که طرح‌های پراش پرتو ایکس از محصولات آسیاب شده به مدت ۲۴ ساعت را نشان می‌دهد، نتیجه‌ی اخیر را به صورت تغییر در صد آلیاژ $MnTe$ در جرم کل محصولات تأیید می‌کند.

تهیه فاز آمورف از یک ترکیب خاص را ایجاد کرد. هر قدر انرژی ایجاد شده توسط گلوله‌ها کمتر از این مقدار متوسط باشد، توانایی آنها برای شکستن ذرات درجهت ایجاد سطوح فعال جدید کمتر است. از این رو، احتمال تغییر و واکنش کمتر خواهد شد. اما، هر اندازه انرژی ایجاد شده توسط گلوله‌ها بیشتر از حد متوسط یاد شده باشد، توانایی آنها برای ایجاد پیوند شیمیایی افزایش خواهد یافت، و احتمال تشکیل ترکیبات جدید می‌رود. در قالب تصویر فوق از آلیاژسازی مکانیکی می‌توان گفت که، اگر چه مرحله شکسته شدن بلورک‌های مواد اولیه و ایجاد سطوح فعال در حضور شرایط آسیاب کردن مربوط به شکل (۳) تحقق می‌یابد، اما به دنبال اکسایش سریع این سطوح در مجاورت هوا بلورک‌های اکسیدی ریزی شکل می‌گیرند که در شرایط موجود انرژی لازم برای رشد آنها تأمین نمی‌شود. در همین راستا، عدم ظهور فاز آمورف نشان می‌دهد که انرژی تولید شده توسط گلوله‌ها کمتر از حد متوسط مورد نیاز برای تشکیل فاز آمورف از ترکیبات اکسیدی است. از آنجا که بلورک‌های فاز اکسیده کوچکتر از حد تشخیص پرتو ایکس هستند ($\sim 500 \text{ \AA}$)، در طرح‌های پراشی شکل (۳) ظاهر نشده‌اند. با توجه به اینکه تهیه فازهای آمورف یا اکسیدی مورد نظر ما نبودند، از تعقیب آزمایش در محیط هوا چشم‌پوشی شد. در عین حال از شواهد چنین بر می‌آید که در صورت استفاده از گلوله‌های بزرگتر، تهیه فاز آمورف از اکسیدهای Mn و Te دور از دسترس نیست.

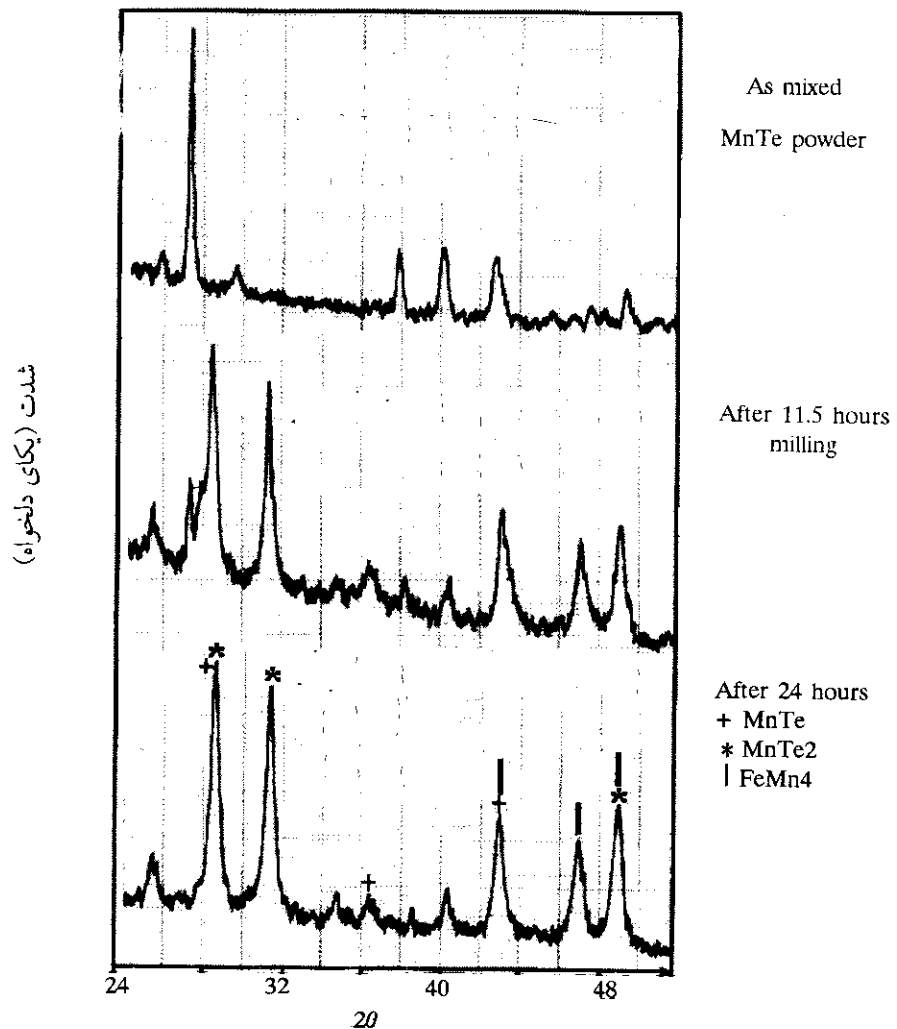
مشاهده شد که با آسیاب کردن در محیط گاز آرگون و در شرایط یاد شده در بخش روش آزمایش، پس از مدت حداقل ۱۲۰ دقیقه آسیاب کردن، آلیاژ $MnTe$ به همراه فاز $MnTe_2$ ایجاد خواهد شد. مراحل تحول تدریجی ساختار نمونه طی این مدت در شکل (۴) نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که طی دو ساعت اول، شدت قله‌های مربوط به Te در طیف اولیه



شکل ۴ طرح‌های پراش پرتو ایکس از محصولات آسیاب شده MnTe در محیط آرگون تا مدت ۲۴۰ دقیقه



شکل ۵ نسبت قطر بلورک‌های فازهای مختلف به قطر اولیه آنها پس از زمان‌های مختلف آسیاب کردن



شکل ۶ طرح پراش پرتو ایکس از محصولات آسیاب شدن تا مدت ۲۴ ساعت. فاز MnTe تقریباً از بین رفته است، در

حالی که فاز MnTe2 نسبتاً پایدار مانده است. فاز ناخالصی، FeMn4، نیز مشاهده می‌شود. www.SID.ir

ساعت) دیده می‌شود ناشی از مقدار اضافی Te در نمونه تحت آزمایش است، که به منظور جبران اتلاف آن به واسطه ایجاد ترکیبات ناخواسته اضافه شده بود. همچنین، تفاوت‌های جزئی که در طیف پراشی مخلوط اولیه در شکل (۷) با طیف نظیر آن در شکل (۴) دیده می‌شود، به علت استفاده از عنصر تلور خریداری شده از دو شرکت متفاوت، فلوکا در شکل (۴) و مرک در شکل (۷)، است.

به منظور مقایسه، طیف پراش پرتو ایکس آلیاژ MnTe که به روش ذوب در کپسول کوارتز بدست آمده است، را در شکل (۸) نشان داده‌ایم. در این روش وقت گیر و نسبتاً پرهزینه، مخلوط عناصر اولیه به صورت توصیف شده در قسمت روش آزمایش، درون یک کپسول کوارتز، که هوای درون آن با آرگون جایگزین شده بود، گرمادهی شد. با توجه به ضعیف بودن نفوذ عناصر Te و Mn، ابتدا کپسول کوارتز به مدت ۲ ساعت در دمای 1250°C گرما داده شد، و به دنبال آن به مدت ۴۸ ساعت در دمای 1050°C نگه داشته شد. در پایان به نمونه فرصت داده شد تا به همراه کوره سرد شود.

مقایسه طرح پراش پرتو ایکس در شکل (۸) با طرح مربوط به محصولات آسیاب شده به مدت ۱۲۰ دقیقه در شکل (۴) نشان می‌دهد که، بنابر اعتبار رابطه شرر، بلورک‌های ایجاد شده در روش آلیاژسازی مکانیکی کوچک‌ترند، و بعلاوه، درصد جرمی MnTe نسبت به MnTe_2 ، در این روش تقریباً دو برابر بیشتر است. از نظر میزان و نوع ناخالصی‌ها، باید اشاره کرد که به جای ناخالصی‌های آهن موجود در محصولات آلیاژسازی مکانیکی، احتمال حضور ناخالصی‌های سیلیکات فلزی (مثل Mn_2SiO_4 و TeSiO_2) در روش مذاب وجود دارد. این مقایسه تهیه آلیاژ دوتایی MnTe و MnTe_2 به روش مکانیکی را توجیه می‌کند.

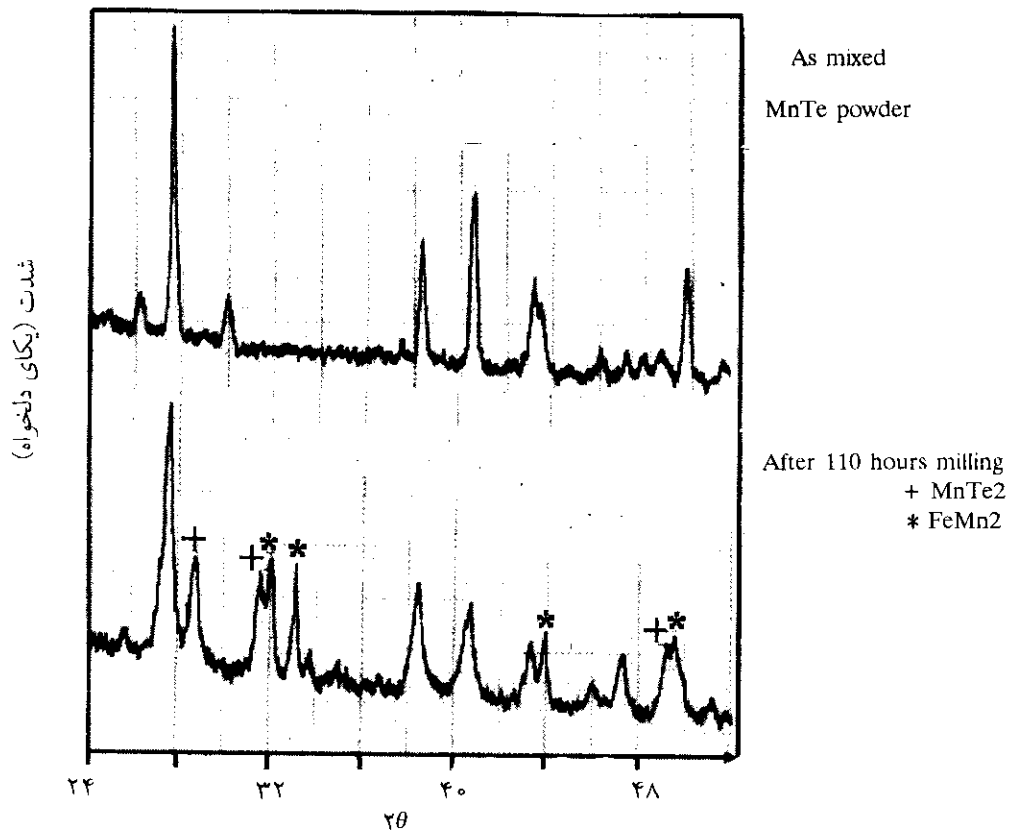
قابل توجه است که، تقلیل سهم آلیاژ MnTe در محصولات، توأم با افزایش سهم MnTe_2 و ناخالصی‌هاست، (جدول ۱).

جدول ۱ درصد جرمی تقریبی هر یک از فازها در جرم کل بلورک‌های موجود در هر مرحله زمانی آسیاب کردن

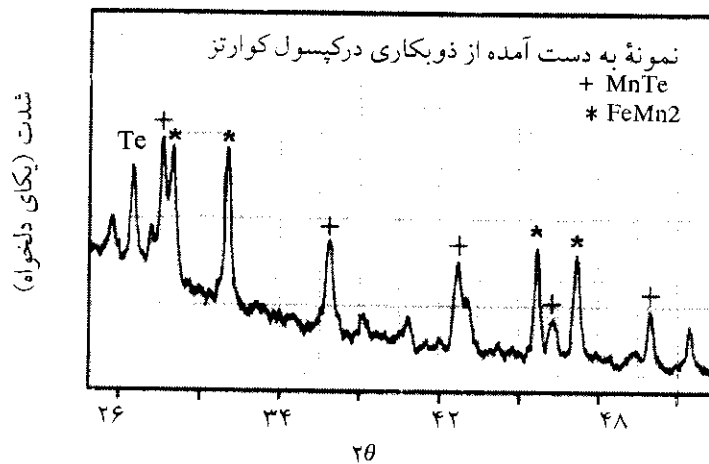
| مدت زمان آسیاب کردن (ساعت) → | ۰ | ۲ | ۱۲ | ۲۴ | ۱۱۰ |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| فاز بلوری موجود ↓ | | | | | |
| Te | ۷۰٪ | ۵٪ | ۰٪ | ۰٪ | ۰٪ |
| Mn | ۳۰٪ | ۵٪ | ۰٪ | ۰٪ | ۰٪ |
| MnTe | ۰٪ | ۵۰٪ | ۲۰٪ | ۱۰٪ | ۰٪ |
| MnTe_2 | ۰٪ | ۲۵٪ | ۵۰٪ | ۵۵٪ | ۴۵٪ |
| متفرقه | ۰٪ | ۱۵٪ | ۳۰٪ | ۳۵٪ | ۵۵٪ |

اگر چه پس از ۲۴ ساعت آسیاب کردن کسر جرمی آلیاژ MnTe_2 بزرگتر از ناخالصی‌هاست اما، تداوم آسیاب کردن تا مدت ۱۱۰ ساعت در شکل (۷) نشان می‌دهد که بتدریج فازهای ناخالصی FeMn_4 و FeTe_2 سهم بزرگتری را در جرم محصولات به خود اختصاص خواهند داد. حضور فاز MnTe_2 پس از ۱۲۰ ساعت آسیاب کردن نشان می‌دهد که، بر خلاف مورد شکل (۳) که با اکسایش نمونه‌ها همراه بود، به منظور تهیه فاز آمورف MnTe در شرایط موجود، بایستی از گلوله‌های کوچکتری استفاده کرد. در همین راستا، بررسی مجدد طرح‌های پراش پرتو ایکس در شکلهای (۴ تا ۷)، که مربوط به آزمایش‌های انجام شده در محیط آرگون هستند، نیز حضور قابل توجه زمینه پراشی مورد انتظار برای فاز آمورف را تأیید نمی‌کند.

درصدی از Te که در طیف پراش پرتو ایکس پس از آسیاب کردن‌های طولانی (مثلاً پس از ۱۱۰



شکل ۷ طرح پراش پرتو ایکس از محصولات آسیاب شده تا مدت ۱۱۰ ساعت. در حالی که فاز $MnTe_2$ همچنان حضور دارد، اما درصد ناخالصی‌ها نیز بیشتر شده است



شکل ۸ طرح پراش پرتو ایکس از محصولات تهیه شده به روش ذوب

نتیجه گیری

ارتعاشی کمتر، استفاده کرد.

مهمترین پارامترهای قابل تنظیم، که انتخاب درست آنها برای موفقیت آزمایش ضروری است، عبارتند از: (الف) جایگزین کردن هوای ظرف آسیاب با گاز آرگون؛ (ب) استفاده از گلوله‌های فولادی به قطر ۱۰ میلیمتر؛ (ج) انتخاب ۵٪ تلور اضافی نسبت به موازنه شیمیایی یک به یک در مخلوط اولیه MnTe. به نحوی که جرم مخلوط برابر با ۰/۱ جرم گلوله‌ها باشد؛ (د) انتخاب مقدار ماده به گونه‌ای که در حدود ۳۰٪ از ظرف آسیاب توسط گلوله‌ها و مواد پر شده باشد؛ (ه) آسیاب کردن در آسیاب SPEX به مدت ۱۲۰ دقیقه در قالب بخشهای زمانی ۳۰ دقیقه‌ای.

تهیه آلیاژ بسیلور MnTe به روش آلیاژسازی مکانیکی گزارش شد. مشاهده گردید که با رعایت شرایط خاص، پس از حدود ۲ ساعت آسیاب کردن می‌توان مخلوط بسیلور متشکل از MnTe و MnTe_۲ را با نسبتهای تقریبی ۲ به ۱ تهیه نمود. در مخلوط نهایی، مقادیری از آلیاژهای دوتایی عناصر اولیه با آهن قابل تشخیص است. همچنین، با افزایش زمان آسیاب کردن به ۱۲ ساعت، فاز MnTe تقریباً از بین می‌رود در حالی که فاز MnTe_۲، به همراه برخی ناخالصی‌های آهن، پس از مدت زمان ۱۱۰ ساعت نیز حضور دارد. مورد اخیر نشان می‌دهد که برای تهیه فاز آمورف از ترکیب MnTe باید از گلوله‌های کوچکتر، یا از دستگاهی با فرکانس

مراجع

1. Su-Huai, Alex Zunger, "Alloy-Stabilized Semiconducting Magnetic Zinc-Blend Phase of MnTe", Phys. Rev. Letters, 56, 2391, (1986).
2. de Melo, O., Leccabue, F., Pelosi, C., et. Al., "Crystal growth and characterization of MnTe single crystals", *J. Crystal Growth*, 110, 445 (1991).
3. Mateika, D., "Growth of MnTe single crystals from nonstoichiometric melts by liquid encapsulation", *J. Crystal Growth*, 13/14, 698 (1972).
4. Triboulet, R., DiDier, G., "Growth and characterization of Cd_{1-x}Mn_xTe and MnTe crystals; contribution to the CdTe-MnTe pseudo-binary phase diagram determination", *J. Crystal Growth*, 52, 614 (1981).
5. Bosc, A., "Advances in Particulate Materials", Butterworth-Heinemann, (1995).
6. Huang, H., McCormick, P. G., "Effect of milling conditions on the synthesis of chromium carbides by mechanical alloying", *J. Alloys and Compounds*, 256, 258 (1997).
7. Chen, Y., Le Hazif, F., Martin, G., "Energy transfer into milled powders", *Mat. Sci. Forum*, 88-90, 35 (1992).
8. Maurice, D. R., "Energy balance during mechanical alloying", *Metall. Trans.*, 21A, 289 (1990).
9. Massalski, T. B., "Binary Alloy Phase Diagrams", 2nd ed., ASM International (1990).

۱۰. بی. دی. کالیتی، ترجمه اعتمادی، ب. و عمیقیان، ج.، "مبانی پراش پرتو ایکس"، انتشارات دانشگاه شیراز، جلد ۱ (۱۳۷۵)