

بررسی و مدلسازی فاز کریستالی پایدار در ترکیبات بین فلزی $Gd_2X(X=Al, Ga, In)$

فاطمه صبوریⁱ؛ احمد یزدانیⁱⁱ

چکیده

فلزات نادر خاکی، به دلیل گشتاور مغناطیسی بزرگ و تنوع ساختار مغناطیسی و کریستالی که دارند از اهمیت ویژه ای برخوردارند. تجربه نشان می‌دهد با یکسان نگهداشتن الکترونگاتیویته، شعاع یونی، هیبریداسیون و ... که به عنوان مهم ترین عوامل تأثیرگذار در شکل گیری یک فاز پایدار مطرح شده‌اند؛ در ترکیبات لانتانیدی رفتار کریستالی متنوعی مشاهده می‌شود. عنصر گادولینیوم (Gd) با هفت الکترون در تراز 4f تقارن فضایی و پایداری فاز کریستالی و مغناطیسی دارد ولی در سری ترکیبات $Gd_2X(X=Al, Ga, In)$ تنوع ساختار کریستالی و ناپایداری های فاز مغناطیسی مشاهده می‌شود، به طوری که ترکیب بین فلزی Gd_2Al در ساختار کریستالی اورتورمبیک و Gd_2In در ساختار هگزاگونال متبلور می‌شود در حالی که تاکنون هیچ اطلاعاتی درباره ترکیب میانی، Gd_2Ga ، گزارش نشده است.

در این تحقیق، روش ساخت ترکیب بین فلزی Gd_2Ga که در نمودار فازی Gd-Ga ثبت نشده است، به روش ذوب با قوس الکتریکی بررسی شد. طیف XRD و SEM شکل گیری ساختار کریستالی اورتورمبیک را در این ترکیب نشان می‌دهد که بسیار حساس به دمای پخت است. سپس پایداری فاز کریستالی ترکیبات $Gd_2X(X=Al, Ga, In)$ از طریق محاسبه انرژی کل سیستم در چارچوب روش "DFT" با استفاده از نرم افزار Wien2k بررسی شد که نتایج محاسبات با شواهد تجربی مطابقت دارد.

کلمات کلیدی

گادولینیوم، ساختار کریستالی، پایداری فاز، انرژی، ترکیب بین فلزی

Investigation and Modeling of Stable Phase of Crystal in $Gd_2X(X=Al, Ga, In)$ IMC

F. Sabouri; A. Yazdani

ABSTRACT

The rare earth metals have special importance for their high magnetic moments, various magnetic and crystal structures. The experiments show in constant conditions, such as electro negativity, ionic radii, hybridation that are important factors that determine the existence of a stable phase of a crystal; there are anomalous behaviors in formation of Rare-earth Compounds. The gadolinium with 7 electron in its 4f shell has spherical symmetry and stability in magnetic and crystal structure but $Gd_2X(X=Al, Ga, In)$ compounds show anomalous behavior in ones, Gd_2Al intermetallic compound crystallize in orthorhombic structure and Gd_2In in hexagonal, while there is no report about Gd_2Ga IMC.

The manner of preparing of Gd_2Ga intermetallic compound that is not inscribed in Gd-Ga phase diagram was probed by Arc melted furnace. XRD and SEM data show that its structure is orthorhombic and very sensitive to annealing temperature. Then stability of crystal structures of $Gd_2X(X=Al, Ga, In)$

ⁱ کارشناس ارشد فیزیک حالت جامد و عضو هیأت علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد گرمسار: f_sabouri1382@yahoo.com

ⁱⁱ دانشیار و عضو هیأت علمی دانشگاه تربیت مدرس: yazdania@modares.ac.ir

compounds were researched by calculating of total energy of systems, based on the DFT calculations by use of Wien2k program that their data are in good agreement with the experimental ones.

KEYWORDS

Gadolinium, crystal structure, phase stability, energy, intermetallic compound.

۱- مقدمه

الکترونیهای تراز 4f فلزات نادر خاکی به دلیل ناقص بودن ترازشان به شدت تحت تأثیر نیروهای تبدیلی و کولنی هسته می‌باشند، به همین علت بشدت به یون مقید هستند و باعث بروز خواص مغناطیسی در این فلزات می‌شوند. از این رو، مطالعه روی این مواد در چند دهه اخیر اهمیت قابل توجهی یافته است. در این میان، گادولینوم، Gd، با هفت الکترون در تراز 4f از تقارن فضایی کاملاً کروی برخوردارست و تنها انرژی مهم درون سیستمی اش، اندرکنش تبدیلی است [۱].

مطالعه روی ترکیبات Gd_2X که عنصر X عضو گروه سوم اصلی جدول تناوبی ($X=Al, Ga, In$) است، نشان می‌دهد که ترکیبات Gd_2Al و Gd_2In شکل گرفته اند و به ترتیب ساختار کریستالی اورتورمبیک (گروه فضایی $Pnma-62$) و هگزاگونال (گروه فضایی $P63/mmc-194$) دارند [۲]، [۳]. این در حالی است که درباره ترکیب میانی Gd_2Ga ، تا کنون هیچ گزارشی ارائه نشده است [۴]. با در نظر گرفتن روند منظم چگالی حالات الکترون رسانش در هر یک سلول بسپت از این عناصر (Al - $10^3 \times 1807 \times 10^{-3}$ ، Ga ، $10^3 \times 153 \times 10^{-3}$ ، In ، $10^3 \times 1148 \times 10^{-3}$)، الکترونگاتیویته آنها ([۱۰] 0.44 ، 0.76 ، 0.61) و شعاع یونی شان ([۱۰] $0.67/5pm$ ، $0.76pm$ ، 0.94) و با توجه به این مطلب که به دلیل کامل بودن تراز آخر این عناصر، در هیچ یک از آنها امکان هیبریداسیون وجود ندارد، سوالات زیر مطرح می‌شود که شباهت بسیار زیاد نمودارهای فازی $Gd-Ga$ و $Gd-Al$ از نظر تعداد ترکیبات موجود، نقطه یوتکتیک سیستم ... تأکیدی بر آنهاست.

(I) چه عواملی در تغییر فاز کریستالی از ساختار اورتورمبیک (گروه فضایی $Pnma$) با ۱۲ یون (۸ یون Gd و ۴ یون Al) به ساختار هگزاگونال با ۶ یون (۴ یون Gd و ۲ یون In) تأثیرگذارترند؟

(II) بر اساس چه مدلی می‌توان ساز و کار گذار فاز را توصیف کرد؟

(III) چرا با وجود شباهت های موجود، ترکیب بین فلزی Gd_2Ga وجود ندارد؟

مطالعات نشان داده‌اند که عموماً ترکیبات Gd_xGa_y به

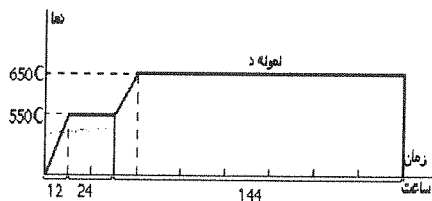
صورت تک فاز به دست نمی‌آیند و تنها با انجام عملیات حرارتی مناسب تک فاز می‌شوند [۴]؛ به نظر می‌رسد دلیل آن نزدیکی بسیار زیاد نقاط ذوب آنها به یکدیگر باشد [۵]. از طرفی نبودن یک ترکیب در نمودار فاز دلیل محکمی بر وجود نداشتن آن نیست؛ ترکیباتی نظیر $Gd_3(Al, Pd, Pt)$ نیز در نمودار فازیشان نیستند؛ ولی در مقالات گزارش شده اند [۶] تا [۸]. از این رو، ابتدا به ساخت نمونه Gd_2Ga در آزمایشگاه اقدام شد. سپس در بخش دوم تحقیق، پایداری فاز کریستالی ترکیبات مذکور با محاسبه انرژی کل سیستم به وسیله نرم افزار Wien2k در ساختار کریستالی شناخته شده آنها و در ساختاری فرضی بررسی شد.

۲- کار تجربی

نمونه Gd_2Ga به روش استوکیومتری از عناصر Ga و Gd به ترتیب با خلوص ۹۹/۹٪ و ۹۹/۹۹٪ و با استفاده از دستگاه قوس الکتریکی در محیط آرگون ساخته شد؛ عملیات ذوب سه مرتبه تکرار شد، کاهش جرم حین ساخت حدود ۰/۰۰۲g بود که دور از انتظار نبود. سپس نمونه با دستگاه برش MT-MICRO به چند قسمت برش داده شد و در حباب هایی از جنس کوارتز سیلک شد و بر اساس نیازی که در طول تحقیق احساس شد، عملیات حرارتی در چهار برنامه زمانی و دمایی متفاوت انجام شد. از نمونه ها تصاویر SEM تهیه شد، سپس از نمونه های پودر شده طیف XRD تهیه شد.

۳- نتایج و بحث

با استفاده از اطلاعات موجود در مورد روش و برنامه های زمان بندی شده پخت ترکیبات $Gd-Ga$ و تک فاز کردن آنها [۴] به نظر می‌رسد که دمای مناسب برای پخت نمونه‌ها می‌بایست حوالی ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد باشد؛ اما با توجه به نمودار فازی $Gd-Ga$ (شکل ۱) مشاهده شد که ترکیب Gd_2Ga در صورت شکل گیری بسیار نزدیک به نقطه یوتکتیک سیستم است؛ از این رو انتخاب مناسب دما از حساسیت ویژه‌ای برخوردارست.



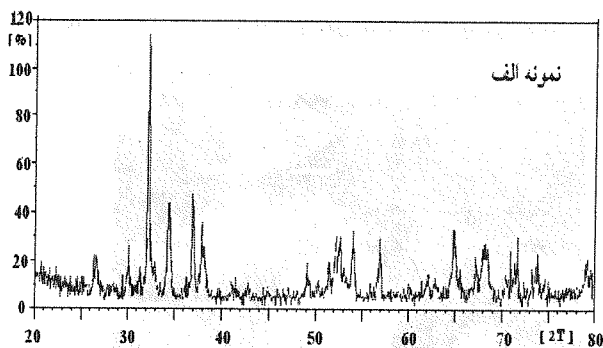
شکل (۲): نمودار برنامه پخت چهار نمونه (الف)، (ب)، (ج) و (د)

هر دو طیف شکل گیری ساختار اورتورمبیک را برای این ترکیب نشان می‌دهند؛ گرچه در هر دو طیف، تعداد و موقعیت پیک‌ها موجود نشان می‌دهد که فاز کاملاً خالص نیست و محل پیک‌ها در هر دو طیف یکسان است؛ این به معنی شکل گیری یک فاز کریستالی است؛ زیرا که ساختار شکل گرفته متفاوت از ساختار عناصر ترکیب شونده و ترکیبات پایدار نزدیک به آن است. (Gd, Gd_5Ga_3) است.

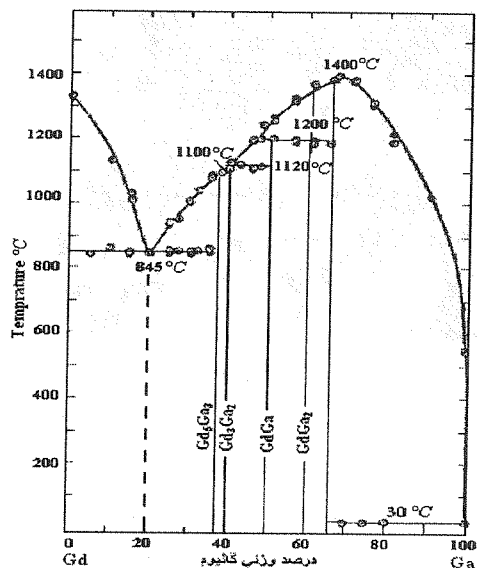
شدت پیک‌ها در نمونه (ب) بیشتر است که به معنی مناسب‌تر بودن دمای پخت $800^\circ C$ است.

با هدف تحقیق میزان پایداری فاز شکل گرفته، نمونه (ج) تحت برنامه سوم شکل ۲ انجام شد.

شکل (۳-ج) طیف XRD نمونه (ج) را نشان می‌دهد که کاملاً متفاوت از دو نمونه اول است. پیک‌های اصلی این طیف منطبق با ساختار کریستالی هگزاگونال و تتراگونال است. به نظر می‌رسد که فاز اورتورمبیک شکل گرفته نیمه پایدار است و شدیداً به دمای پخت حساس است؛ دمای نسبتاً پایین $650^\circ C$ و مدت زمان طولانی پخت برای این ترکیب نامناسب است و فرصت کافی برای تغییر فاز را به نمونه می‌دهد. بعضی از پیک‌های طیف این نمونه به ساختار هگزاگونال Gd و بعضی دیگر به ساختار کریستالی تتراگونال Gd_5Ga_3 منطبق است. به نظر می‌رسد نمونه، کاملاً به فازهای مجاورش تبدیل شده است. به منظور بررسی بیشتر نقطه نظر فوق، نمونه (د)، طبق برنامه چهارم پخت تحت عملیات حرارتی قرار گرفت.



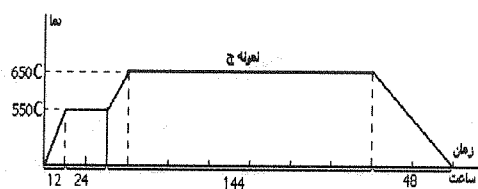
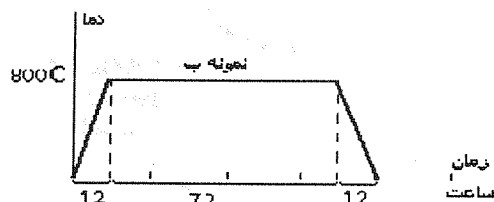
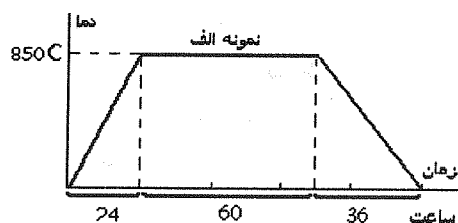
شکل (۳-الف): طیف XRD نمونه (الف) پخته شده در دمای $850^\circ C$

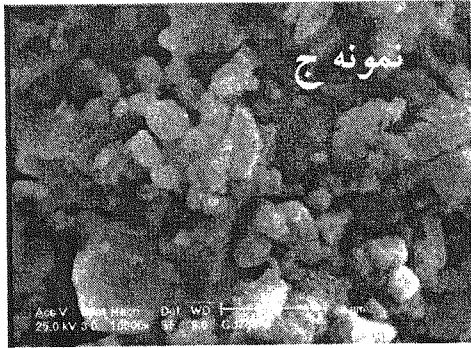


شکل (۱): نمودار فازی ترکیبات $Gd-Ga$ بر حسب درصد وزنی گدالینیوم

شکل (۲) چهار برنامه متفاوت عملیات حرارتی را نشان می‌دهد که با توجه به نمودار شکل (۱) و بر اساس نتایج آزمایش‌ها انتخاب شد.

برای اولین نمونه با توجه به درجه حرارت یوتکتیک سیستم دمای $850^\circ C$ درجه سانتیگراد در نظر گرفته شد و طبق برنامه نشان داده شده در شکل (۱-الف) پخت شد. در مورد نمونه (ب) دما $50^\circ C$ درجه کاهش داده شد. نتایج اندازه گیری XRD نمونه‌ها در شکل‌های (۳-الف) و (۳-ب) آورده شده است.



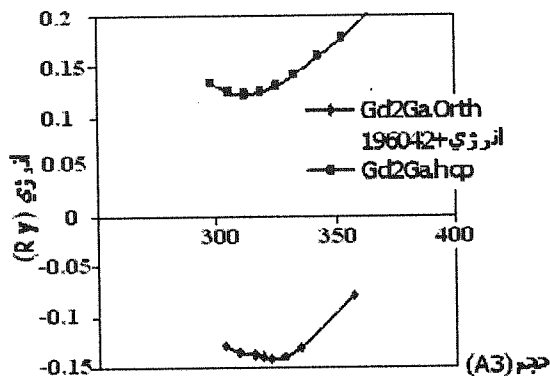


شکل (۵): تصویر SEM نمونه (ج)

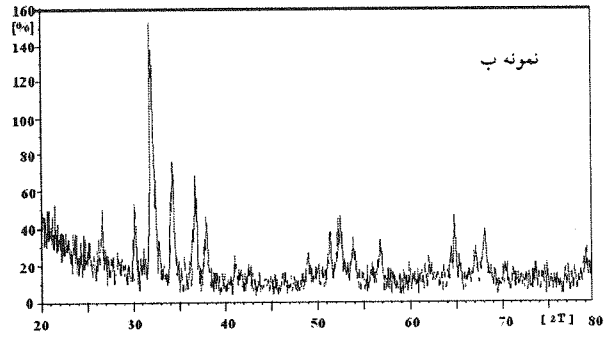
شکل (۴) و (۵) به ترتیب تصاویر SEM تهیه شده از نمونه‌های (الف) و (ج) را نشان می‌دهند. بر اساس این تصاویر، دانه‌های درشت تری در نمونه (الف) نسبت به (ج) تشکیل شده است؛ به این معنی که نمونه (الف) ساختار یکدست تر است. این نتیجه ارجحیت بازه دمایی $800-850^{\circ}\text{C}$ را برای پخت این ترکیب تأیید می‌کند.

۴- محاسبات

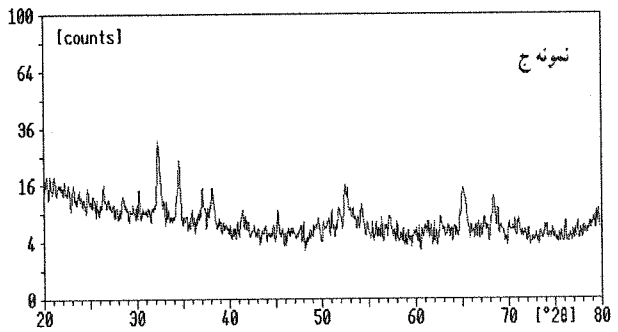
پایداری فاز کریستالی ترکیبات Gd_2Ga در دو ساختار اورتورمبیک (ساختار کریستالی تجربی Gd_2Al) و هگزاگونال (ساختار Gd_2In) از طریق محاسبه انرژی کل سیستم بررسی شد (شکل ۶). محاسبات با استفاده از نسخه سیستم های خطی نرم افزار Wien2k و بر اساس تقریب تابعی چگالی 'DFT' انجام شد. با هدف مقایسه نتایج، شرایط سیستم برای هر یک از ترکیبات در هر دو ساختار از لحاظ پارامترهای مورد نیاز نرم افزار از جمله شعاع مافین تین، تعداد نقاط k مش، انرژی جدایی تراز والانس و... یکسان در نظر گرفته شد [۹]. فایل ورودی نرم افزار با توجه به جدول (۱) و (۲) تهیه شد. محاسبات با استفاده از تقریب GGA انجام شد.



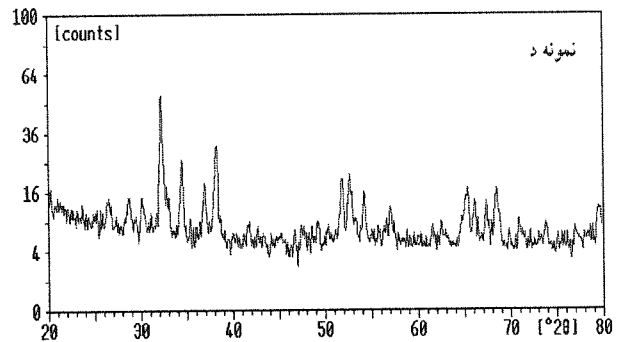
شکل (۶): مقایسه پایداری ترکیب Gd_2Ga در دو ساختار کریستالی اورتورمبیک (منحنی پایین تر) و هگزاگونال (منحنی بالاتر)



شکل (۳-ب): طیف XRD نمونه (ب) پخته شده در دمای 800°C

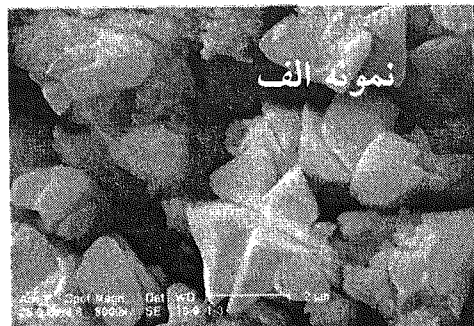


شکل (۳-ج): طیف XRD نمونه (ج) پخته شده در دمای نهایی 850°C پخت شد

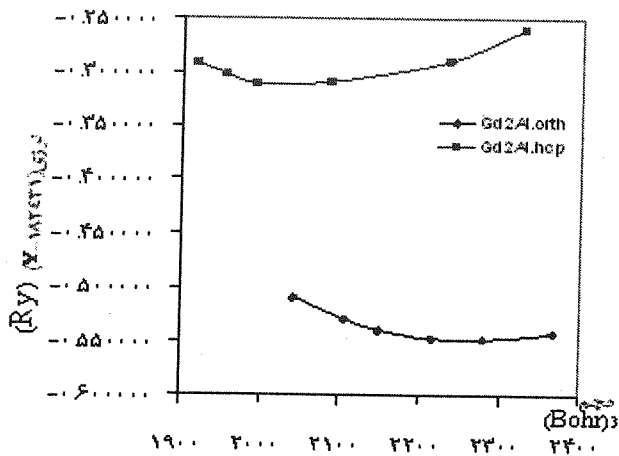


شکل (۳-د): طیف XRD نمونه (د) پخته شده در دمای 650°C و سریع سرد شدن آن

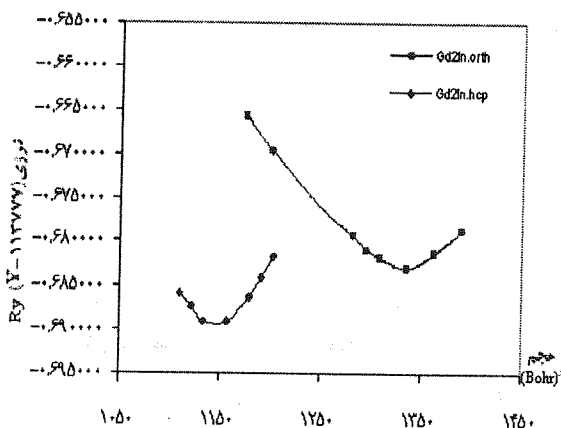
شکل (۳-د) طیف XRD نمونه (د) را نشان می‌دهد. پیک های اصلی این طیف مخلوطی از فاز Gd_5Ga_3 و Gd_2Ga است. این نتایج نیز بر نامناسب بودن دمای پخت 650°C تاکید می‌کنند.



شکل (۴): تصویر SEM نمونه الف



شکل (۷): محاسبه انرژی ترکیب Gd_2Al در دو ساختار اورتورمبیک (منحنی پایین تر) و هگزاگونال (منحنی بالاتر)



شکل (۸): محاسبه انرژی ترکیب Gd_2In در دو ساختار هگزاگونال (منحنی سمت چپ) و اورتورمبیک (منحنی سمت راست)

شکل (۸) نتایج محاسبات انرژی ترکیب Gd_2In را در دو ساختار هگزاگونال، ساختار تجربی آن، و اورتورمبیک، ساختار مدل سازی شده آن نشان می‌دهد که حاکی از پایداری سیستم در حالت هگزاگونال است. ساختار هگزاگونال به ازای هر یون گادولیم $0.71mRy$ پایدارتر است؛ اما چرا؟

به نظر می‌رسد در یک گروه از بالا به پایین ($Al \rightarrow In$) با افزایش شعاع یونی فشار سیستم روی سطح فرمی افزایش یافته و اندرکنش بین سطح فرمی و منطقه بریلون باعث تغییر ساختار می‌گردد، به طوری که گذاری را از ساختار اورتورمبیک با ۱۲ یون به هگزاگونال با ۶ یون را برای ترکیب Gd_2In انجام می‌دهد.

جدول (۱): موقعیت های اتم ها در ترکیب هگزاگونال با گروه

فضایی 194-P63/mmc

گروه	x	y	z
فضایی 194-P63/mmc			
Gd(I)	0.333333333	0.666666667	0.250000000
Gd(II)	0.333333333	0.666666667	0.750000000
عنصر X	0.000000000	0.000000000	0.000000000

جدول (۲): جایگاه یون ها در کریستال اورتورمبیک با گروه فضایی

62- pnma

گروه	x	y	z
فضایی 62-pnma			
Gd(I)	0.9600000	0.250000000	0.750000000
Gd(II)	0.8300000	0.250000000	0.070000000
X	0.2700000	0.250000000	0.110000000

بر اساس شکل (۶) مشاهده شد که ترکیب مذکور در ساختار اورتورمبیک به ازای هر یون Gd به اندازه $32/71Ry$ نسبت به هگزاگونال پایدارتر است. بدین ترتیب، محاسبات نیز وجود فاز اورتورمبیک را برای این ترکیب تأیید می‌کنند. در ادامه تحقیق با استفاده از نرم افزار مذکور و به روش محاسبه انرژی، پایداری ترکیبات ($Gd_2(Al, In)$) در دو ساختار اورتورمبیک و هگزاگونال بررسی شد.

شکل (۷) نتایج محاسبات انرژی را برای ترکیب Gd_2Al نشان می‌دهد؛ به نظر می‌رسد سیستم در ساختار اورتورمبیک (ساختار تجربی اش) بسیار پایدارتر از ساختار هگزاگونالی است که با توجه به مشخصات ترکیب Gd_2In مدل سازی شده است. محاسبات نشان می‌دهد که ساختار اورتورمبیک $29/7mRy$ به ازای هر اتم، نسبت به hcp پایدارتر است.

دیگر ترکیبات Gd-Ga نسبت به عملیات پخت بسیار حساس است. به نظر می‌رسد بهترین بازه دمایی برای پخت این ترکیب ۸۰۰-۸۵۰C باشد.

شعاع یونی و فشار الکترونی روی سطح کره فرمی به عنوان مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار روی ناپایداری سیستم و گذار فاز مغناطیسی این ترکیبات مطرح است.

جدول (۳): مقایسه انرژی سیستم در ترکیبات Gd_2X ($X=Al, Ga, In$)

ترکیب	انرژی (ریدبرگ)
Gd_2Al	-۱۸۲۴۳۱/۴۸۴۹۰۹
Gd_2Ga	-۱۹۶۰۲۲/۱۴۰۲۲۳۸
Gd_2In	-۲۲۷۵۵۵/۳۷۸۱۴۲

۶- مراجع

[۱] C.Santos et al, "Ferro magnetism and temperature-dependent electronic structure of hcp gadolinium" PHYSICAL REVIEW B 69 21441X (2004)

[۲] X.Li, "Magnetic properties of Nd_2Al and Gd_2Al ", Journal of Alloys and Compounds, 288(1999), 76-78.

[۳] S.P.McAlister, "Magnetic and electrical properties of Gd_2In ", J.Phys. 14 (1984) 2167-175.

[۴] K.H.J.BUSCHOW and W.W.v.d.HOOGENHOF, "Magnetic Properties and Phase Relationships of Gadolinium-Gallium Compounds", J. less - Common Metals, 45(1976)309 -313

[۵] دیوید.آ.پورتر؛ کنث.ای.ایستریلینگ؛ دگرگونی فازها در فلزات و آلیاژها. انتشارات دانشگاه شیراز (۱۳۷۸).

[۶] Talik, A. Slebarski, journal of Alloys and Compounds 223 (1995) 87-90.

[۷] E.Talik, M. Neumann, T. Mydlarz, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 189 (1998) 183-188.

[۸] White R.M., "Quantum Theory of Magnetism", New York: Mc Grow Hill Inc, 1970.

[۹] WIEN2k, User's Guide, November 2001, section 2-10

مطابق جدول (۳) انرژی سیستم برای ترکیبات Gd_2X (X

عضو گروه سوم جدول تناوبی) از بالا به پایین منفی تر شده است؛ یعنی انتظار پایداری بیشتری را در سیستم Gd_2Ga نسبت به ترکیب Gd_2Al داریم؛ ولی نتایج XRD نشان می‌دهند که دمای نامناسب پخت باعث از دست رفتن ساختار کریستالی اورتورمبیک و تغییر فاز آن می‌شود. از آنجا که ناپایداری یک سیستم به موقعیت آن از لحاظ انرژی نسبت به ترکیبات مجاورش در نمودار فاز دارد؛ در بخش دیگری از محاسبات انرژی کل سیستم در فازهای مجاور بررسی شد. بر اساس جدول (۴) انرژی ترکیب Gd_2Ga نسبت به هر دو فاز دیگر ناپایدارتر است.

جدول (۴): انرژی محاسبه شده سیستم برای ترکیب Gd_2Ga و دو فاز مجاورش در نمودار فاز پیش با استفاده از نرم افزار Wien2k

ترکیب	انرژی به ازای هر یون گادولنیوم (Ry)
Gd	-۲۲۵۶۱/۱۲۲۳۸۲
Gd_2Ga	-۲۲۴۸۷/۳۵۱۴۸
Gd_3Ga_3	-۲۴۸۹۳/۹۹۲۹۵

محاسبات و تجربه نشان دادند که وجود دو فاز قوی تر در همسایگی این ترکیب در نمودار فاز آن باعث می‌شود که به سختی بروز کند.

۵- نتیجه

به نظر می‌رسد که ترکیب بین فلزی Gd_2Ga در فاز اورتورمبیک شکل می‌گیرد که نتایج تجربی و محاسبات انرژی سیستم متفقاً آن را تصدیق می‌کند؛ ولی این ترکیب نیز همانند