

حذف ساختار Mn_3Ga با تقارن بلوری کم از محلول آلیاژی سازی Mn-Ga با افزودن Ge

فریبا نظری¹، محسن حکیمی¹، حسین مختاری¹ و امیرسجاد اسماعیلی²

1- دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد

2- دانشکده فیزیک و مرکز تحقیقات نانوفازارها و نانو ساختارهای انطباقی،

دانشگاه ترینیتی دوبلین، ایرلند

(دریافت مقاله: 1393/10/30 - دریافت نسخه نهایی: 1394/7/1)

چکیده - در این پژوهش آسیاب کاری به عنوان روشی برای ساخت آلیاژی های دوتایی Mn-Ga و تأثیر آسیاب کاری بر فرایند تشکیل فاز نمونه های Mn:Ga با نسبت ۲:۱ و ۳:۱ در زمان های ۱، ۲ و ۵ ساعت مورد مطالعه قرار گرفت. در نمونه های Mn:Ga با توجه به نتایج حاصل شده، ترکیب $Mn_{1.8}Ga$ با ساختار تتراگونال و گروه فضایی I4/mmm فاز پایدار بود و همچنین مقادیری از ترکیب Mn_3Ga با ساختار اورتورومبیک و گروه فضایی Cmca در محصول شناسایی شد. اثر افزودن Ge نیز با هدف جانشین کردن اتم Ge با اتم Ga، با مطالعه در نمونه Mn:Ga:Ge با نسبت ۳:0/۵:0/۵ مطالعه شد. با این که بهبود ویژگی های مغناطیسی با افزودن Ge قابل انتظار است، اما برای نمونه مورد بررسی افزایش وادارندگی رخ داد و مغناطش اشباع نمونه تغییر محسوسی نداشت. افزایش Ge سبب از بین رفتن شانس تولید فاز نامتقارن اورتورومبیک Mn_3Ga شد و در مقابل دو ساختار جدید $Mn_{11}Ge_8$ و MnGaGe در نمونه ایجاد شد. این تحول فازی با مطالعه رفتار مغناطیسی نمونه ها تأیید شد. این رفتار می تواند از نیروهای نامتوازن الکترواستاتیکی مرتبط با برهم کنش تبدیلی منگنز در ترکیب ساختار اورتورومبیک Mn_3Ga و جایگزین شدن برخی اتم های Ge با Ga ناشی شده باشد.

واژگان کلیدی: آسیاب کاری، ساختار بلوری، خواص مغناطیسی، منگنز، گالیوم، ژرمانیوم

Elimination of Mn_3Ga with Low Crystal Symmetry in Alloying Mn-Ga by Ge Addition

F. Nazari¹, M. Hakimi, H. Mokhtari and A.S. Esmaily^{2*}

1- Department of Physics, Yazd University, Yazd, Iran

2- School of Physics and CRANN, Trinity College, Dublin 2, Ireland

* مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: f.nazari@stu.yazd.ac.ir

Abstract: In this paper, milling was investigated as a method for production of Mn-Ga binary alloys and the effect of milling process on phase formation of Mn:Ga samples with 2:1 and 3:1 ratio within 1, 2 and 5 hour milling times was studied. For Mn:Ga samples, according to the results, $Mn_{1.8}Ga$ compound with tetragonal structure and $I4/mmm$ space group was a stable phase. Also, some amounts of Mn_3Ga compound with orthorhombic structure and $Cmca$ space group was observed in the Mn:Ga solution. The effect of Ge addition, with the purpose of replacing Ge with Ga was also studied in Mn:Ga:Ge (3:0.5:0.5) sample. Although improved magnetic properties is expected with the addition of Ge, but increasing the coercivity was occurred, and saturation magnetization did not change significantly in the studied sample. Ge addition caused elimination of the possibility of formation of asymmetric orthorhombic Mn_3Ga phase. In return, two new structures of $Mn_{11}Ge_8$ and $MnGaGe$ were appeared. This phase change was confirmed by studying magnetic behaviour of samples. This behavior can be caused by unbalanced electrostatic forces resulting from Mn-Mn exchange interaction in Mn_3Ga orthorhombic structure and substitution of some Ge atoms with Ga.

Keywords: Milling, Crystal structure, Magnetic properties, Mn, Ga, Ge

1- مقدمه

مکعبی (از نوع Cu_3Au نامنظم) [6]، هگزاگونال [7] و ساختارهای تتراگونال از نوع $D0_{22}$ و $L1_0$ [3، 8] متبلور شده است، درحالی که از لحاظ نظری انتظار می‌رود این ترکیب که از خانواده تمام هویسلرها است در ساختار $L2_1$ متبلور شود [9]. تقریباً تمام ترکیب‌هایی که از Mn-Ga گزارش شده‌اند به روش ذوب قوسی یا ذوب شناوری ساخته شده‌اند. در این پژوهش، تلاش شده‌است تا فازهایی از Mn_xGa به روش آلیاژسازی مکانیکی تهیه و ویژگی ساختاری و مغناطیسی نمونه‌های حاصل بررسی شود. پس از بررسی اثر آلیاژسازی مکانیکی بر سیستم دوتایی Mn-Ga، سیستم سه تایی Mn-Ga-Ge نیز به طریق مشابه مورد بررسی قرار گرفته‌است.

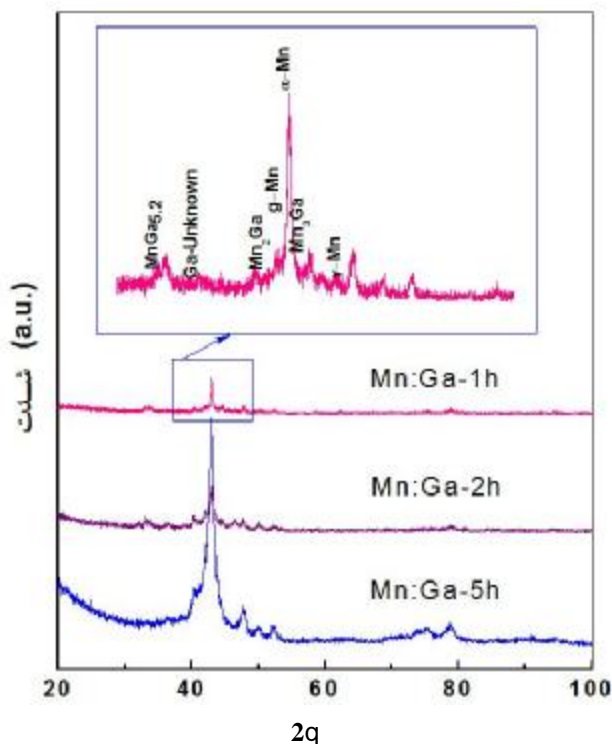
2- روش ساخت و تحلیل داده‌ها

نمونه‌های Mn-Ga و Mn-Ga-Ge به روش آلیاژسازی مکانیکی و با استفاده از آسیاب گلوله‌ای پرانرژی از نوع SPEX 8000 ساخته شده‌اند. برای این منظور از قطعات منگنز و گالیم با خلوص 99/9 درصد استفاده شده‌است. برای این منظور نمونه‌های Mn:Ga ساخته شده با نسبت 2:1 پس از یک، دو و پنج ساعت آسیاب‌کاری و نمونه با نسبت 3:1 و نمونه Mn:Ga:Ge با نسبت 3:0/5:0/5 پس از پنج ساعت آسیاب‌کاری تهیه شده‌اند. بررسی ساختار بلوری فازهای ایجاد شده و تأثیر روش آسیاب‌کاری در تشکیل فاز نمونه‌ها به وسیله پراش پرتو X با امواج تحریک شده Cu با

ترکیب‌های بر پایه منگنز دسته قابل توجهی از مواد بین‌فلزی با خواص ساختاری و مغناطیسی ویژه هستند که در آن تبادل برهم‌کنش تبدیلی بین اتم‌های منگنز در رفتار ماده نقش اساسی دارد. از میان آلیاژهای دوتایی برپایه‌ی منگنز، سیستم‌های Mn-Ga با داشتن خواص ساختاری و مغناطیسی منحصربه‌فرد مورد توجه‌اند. از جمله ویژگی‌های ترکیب‌های Mn_xGa ($1 < x < 3$) دمای کوری مناسب، ناهمسان‌گردی مغناطیسی و قطبش‌پذیری اسپینی بالاست که انتخاب مناسبی برای کاربردهای مغناطیسی چون اسپینترونیک و آهنرباهای دائمی هستند [1-5].

ترکیب‌های سه‌تایی از Mn-Ga-X نیز، خود به‌عنوان دسته‌ای از مواد جدید مورد مطالعه‌اند. از جمله فرومغناطیس $MnGaN$ که خاصیت حافظه‌پذیری شکلی آن مورد توجه است [10، 11]. گزارش‌های دیگری مبنی به ساخت ترکیب‌های Mn-Ga-Co [12] و Mn-Ga-Ge [13] وجود دارد. پیش از این خواص مغناطیسی، مغناطوآپتیکی و وابستگی مغناطیسی آن به دما برای فرومغناطیس $MnGaGe$ نیز بررسی شده است [14، 17].

با توجه به کاربردهای بسیار و همچنین ویژگی‌های خواص ساختاری و مغناطیسی متفاوت ترکیب‌های Mn-Ga، شیوه‌ساخت نیز در بروز این ویژگی‌ها مهم به نظر می‌رسد. به‌عنوان مثال Mn_3Ga یک تمام هویسلر است که از لحاظ نظری ساختار $L2_1$ دارد و به‌صورت تجربی در ساختارهای



شکل 1- نمایش XRD نمونه‌ی Mn:Ga با نسبت 2:1 پس از 1، 2 و 5 ساعت، آسیاب کاری

حذف γ -Mn، کاهش α -Mn و $\text{MnGa}_{5.2}$ و افزایش g -Mn، $\text{Mn}_{1.86}\text{Ga}$ و Mn_3Ga در ساعت دوم آسیاب کاری رخ می‌دهد و ادامه روند کاهش $\text{MnGa}_{5.2}$ منجر به حذف این فاز در پنج ساعت بعد از آسیاب کاری می‌شود، در حالی که میزان Mn_3Ga و $\text{Mn}_{1.86}\text{Ga}$ افزایش یافته‌است. از آنجا که معمولاً تشکیل ساختارهای متقارن در فرایند آسیاب کاری محتمل‌تر است [19]، بروز فازهای غیر متقارن در این فرایند قابل تأمل است. در ترکیب‌های Mn-Ga با کاهش غلظت Ga دمای ذوب ترکیب افزایش [20] و در نتیجه نسبت دمای گذار شیشه‌ای به دمای ذوب محلول فلزی کاهش می‌یابد. این به‌علت فرایند نفوذ و کاهش Ga موجود در محلول Mn-Ga در طول آسیاب کاری است. با کاهش این نسبت انتظار می‌رود، احتمال ایجاد ساختارهای نامتقارن در محلول آلیاژی‌سازی کاهش یابد. با این که در زمان‌های طولانی‌تر آسیاب کاری درصد جرمی ساختار اورتورومبیک و نامتقارن

طول موج‌های $K\alpha_1$ و $K\alpha_2$ در دمای اتاق انجام شده‌است. نتایج حاصل از پراش پرتو X (XRD) با روش ریتولد و به کمک نرم افزار FullProf مطالعه شده‌است. در این روش با نرم‌افزار FullProf یک طیف نظری XRD ساخته می‌شود و با تغییر پارامترها در طول اجرای برنامه تلاش می‌شود این طیف به نتایج تجربی نزدیک شود. مغناطش نمونه‌ها در زمان‌های متفاوت آسیاب کاری با استفاده از مغناطومتر VSM اندازه‌گیری شده است.

3- نتایج و بحث

نتایج حاصل از XRD نمونه‌های Mn:Ga با نسبت 2:1 در شکل 1 نشان داده شده‌است. پس از یک ساعت آسیاب کاری مخلوط Mn:Ga با نسبت 2:1، فازهای متفاوت منگنز شامل فاز α ، γ و g و همچنین سه ترکیب بین‌فلزی شامل ساختار تتراگونال $\text{Mn}_{1.86}\text{Ga}$ و ساختار اورتورومبیک Mn_3Ga و $\text{MnGa}_{5.2}$ و ساختاری از Ga که در نمونه شکل گرفته‌است، مشاهده شد. به‌طور کلی منگنز در ساختارهای متفاوت متبلور می‌شود که تحت شرایط گرمایی مناسب می‌توانند به هم تبدیل شوند و در دماهای 990، 1360 و 1412 درجه کلوین به ترتیب گذارهای $\beta \leftrightarrow \alpha$ ، $\gamma \leftrightarrow \beta$ و $\delta \leftrightarrow \gamma$ دارد. ساختار α منگنز پایدار است و فاز β آن در دمای محیط شبه پایدار و دو فاز دیگر ناپایدار هستند. واپیچش ساختار γ منجر به تولید فاز g می‌شود [18]. با توجه به نتایج شکل 1، سه ترکیب بین‌فلزی شامل ساختار تتراگونال $\text{Mn}_{1.86}\text{Ga}$ و ساختار اورتورومبیک Mn_3Ga و $\text{MnGa}_{5.2}$ در نمونه پس از یک ساعت آسیاب کاری وجود دارند. Ga نیز که ساختار طبیعی آن اورتورومبیک است با ساختار دیگری در نمونه وجود دارد.

جدول 1 فازهای موجود و درصد جرمی هر فاز را در ساعت‌های مختلف آسیاب کاری نمونه Mn:Ga با نسبت 2:1 نشان می‌دهد. با ادامه فرایند و افزایش زمان آسیاب کاری، با افزایش، کاهش یا حذف برخی ساختارها روبه‌رو هستیم.

جدول 1- فازهای مشاهده شده به همراه درصد جرمی هر فاز بعد از 1، 2 و 5 ساعت از زمان آسیاب کاری برای

نمونه ی Mn:Ga با نسبت 2:1

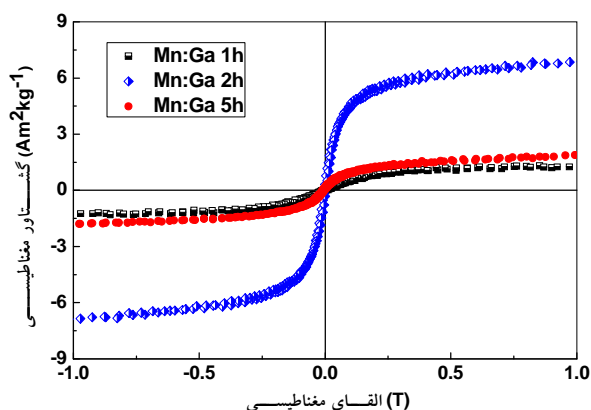
نمونه	فاز	گروه فضایی	درصد جرمی		
			5h	2h	1h
Mn-Ga 2:1	α -Mn	I-43m	34	30	37
	γ -Mn	I4/mmm	0	0	9
	g-Mn	Fm-3m	11	20	13
	MnGa _{5.2}	Cccm	0	6	8
	Mn _{1.86} Ga	I4/mmm	24	16	9
	Mn ₃ Ga	Cmca	17	15	13
	Ga	Unknown	14	13	11

در طول فرایند آلیاژسازی، در نقطه برخورد ذرات و گلوله‌ها دما در کسری از ثانیه دما بالا می‌رود و پس از آن به سرعت سرد می‌شود. این مسئله سبب تشکیل فاز γ و ساختار واپیچیده g-Mn می‌شود. از طرفی به‌طور هم‌زمان، با فرایند نفوذ روبه‌رو هستیم. به‌نظر می‌رسد ساختارهای تتراگونال Mn_{1.86}Ga و اورتورومبیک Mn₃Ga ناشی از نفوذ Ga به ساختار g-Mn و γ -Mn باشد. در طول فرایند آلیاژسازی فازهای تتراگونال Mn_{1.86}Ga و g-Mn، فاز اورتورومبیک Mn₃Ga و فاز مکعبی γ -Mn مشاهده شدند. ساختار D0₂₂ ترکیب Mn_{1.86}Ga با گروه فضایی I4/mmm از نظم مغناطیسی بالایی برخوردار است و مغناطش اشباع و ناهمسان‌گردی قابل توجهی دارد [2, 23]، فاز g-Mn نیز با گروه فضایی I4/mmm یک فری مغناطیس قوی با ناهمسان‌گردی بالا است [20]. فاز اورتورومبیک Mn₃Ga با گروه فضایی Cmca مغناطیسی [24] و فاز γ -Mn با گروه فضایی Fm-3m غیرمغناطیسی هستند [21-22]. در حقیقت، فاز γ در شرایط معمولی پایدار نیست [22]. بنابراین زمانی طولانی پس از تولید پایدار نمی‌ماند و یا به ساختارهایی از g-Mn یا α -Mn تبدیل می‌شود و یا در اثر نفوذ، ترکیب‌های Mn-Ga را تولید می‌کند. در تمام مدت آسیاب کاری Mn_{1.86}Ga و Mn₃Ga با سرعتی تقریباً یکنواخت تولید

Mn₃Ga کاهش یافته است، اما به‌عنوان ساختاری پایدار در محلول باقی می‌ماند.

با توجه به XRD نمونه در ساعت اول، دوم و پنجم آسیاب کاری، در هر مرحله نسبت جرمی Ga و Ga موجود در ترکیب‌های Mn-Ga به Mn و Mn موجود در ترکیب‌های Mn-Ga در محلول آلیاژسازی تغییر داشته است و به ترتیب در هر مرحله 35%، 25% و 30% از جرم Ga ناپدید شده است. این کاهش ناشی از چسبندگی Ga در طول فرایند به جداره و محفظه آسیاب به دلیل نقطه ذوب پایین آن (302 درجه کلین) است. در زمان‌های متفاوت آلیاژسازی مقادیری از گالیم روی جداره و گلوله‌های آسیاب مشاهده شده است.

برای فرایند آسیاب کاری از فاز پایدار منگنز، α -Mn، استفاده شد. اما پس از آسیاب کاری فازهای مکعبی γ -Mn و تتراگونال g-Mn در نمونه مشاهده شد. وجود فازهای متفاوت منگنز در فرایند آسیاب کاری، ناشی از دمای بالا در نقطه برخورد ذرات و ساییده است. طبق بررسی‌های انجام شده، بیش از 90 درصد انرژی گلوله‌ها در زمان آسیاب کاری در محل برخورد به گرما تبدیل می‌شود [19]. این گرما فضای مناسب گذار منگنز از فاز α به فاز γ را مهیا می‌کند. آگوچی و فریمن [21] ساختار تتراگونال مغناطیسی g-Mn را ناشی از واپیچش ساختار پادفرومغناطیس γ -Mn بیان کرده‌اند.



شکل 2- حلقه پسماند نمونه‌ی Mn:Ga با نسبت 2:1 پس از 1، 2 و 5 ساعت آسیاب کاری

مغناطش نمونه‌ها تفاوت اندکی دارد. این رفتار به دو ساختار مغناطیسی دیگر $g\text{-Mn}$ و $\text{MnGa}_{5.2}$ در محلول آلیاژسازی مربوط می‌شود. همان‌گونه که مقایسه درصد جرمی فازهای مغناطیسی در جدول 1 نشان از کاهش آنها دارد، مغناطش اشباع در 5 ساعت بعد از آسیاب کاری به دلیل حذف فاز مغناطیسی $\text{MnGa}_{5.2}$ کاهش می‌یابد. درصد جرمی فاز $g\text{-Mn}$ در ساعت اول و پنجم تقریباً برابر است. افزایش $\text{Mn}_{1.86}\text{Ga}$ و Mn_3Ga باید به افزایش مغناطش اشباع نمونه منجر شود اما این افزایش رفتار با حذف فاز $\text{MnGa}_{5.2}$ در 5 ساعت آسیاب کاری جبران می‌شود. هم‌چنین افزایش محسوس مغناطش نمونه پس از 2 ساعت آسیاب کاری را می‌توان به افزایش مقدار $g\text{-Mn}$ تولید شده در این زمان نسبت داد و این در حالی است که فازهای مغناطیسی $\text{Mn}_{1.86}\text{Ga}$ و $\text{MnGa}_{5.2}$ نیز در ساعت دوم آسیاب کاری در نمونه وجود دارد.

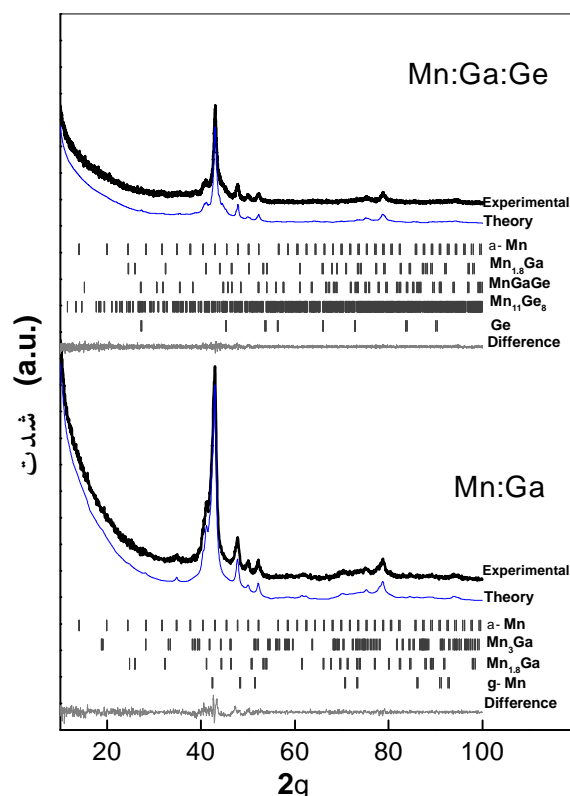
با گذشت 5 ساعت از آسیاب کاری، میزانی از Ga در نمونه مشاهده شد. پیش‌بینی می‌شود برای مصرف تمام Ga و تشکیل فازهای Mn-Ga، زمان طولانی‌تر برای آسیاب کاری لازم باشد. این میزان Ga اضافه با افزودن مقدار بیش‌تری از منگنز مصرف می‌شود. در نمونه Mn:Ga با نسبت 3:1، بعد از 5 ساعت آسیاب کاری تقریباً تمام Ga مصرف شده‌است. پس از 5 ساعت آسیاب کاری نمونه Mn:Ga با نسبت 3:1

می‌شوند. این اتفاق نشان دهنده پایداری این دو ترکیب در طول فرایند آسیاب کاری است. $\text{Mn}_{1.86}\text{Ga}$ با ساختار D0_{22} از نظم مغناطیسی بالایی برخوردار است [2, 23]. هم‌چنین گزارشی مبنی بر واپس‌چسب ساختار هگزاگونال Mn_3Ga به ساختار اورتورومبیک آن در دمای 170 درجه کلون همراه با افزایش خودبه‌خودی مغناطش گزارش شده‌است [24].

ساختار اورتورومبیک $\text{MnGa}_{5.2}$ در طول فرایند شکل می‌گیرد و تجزیه می‌شود. اگر چه این فاز در ساعت‌های اولیه آسیاب کاری شکل گرفته است اما با نفوذ گالیم به ساختارهای منگنز یا کاهش میزان گالیم یا اثر آسیاب، این ساختار ناپایدار و در زمان‌های طولانی‌تر تجزیه شده‌است. این در حالی است که عکس این پدیده برای ساختار مغناطیسی $\text{MnGa}_{5.2}$ در پخت نمونه Mn-Ga شامل این فاز مشاهده شده است [25].

شکل 2 حلقه پسماند نمونه Mn:Ga با نسبت 2:1 را در دمای اتاق نشان می‌دهد. تغییرات در رفتار مغناطیسی نمونه‌ها با تحولات فازی کاملاً سازگار است، همان‌طور که در شکل نشان داده شده، رفتار مغناطیسی نمونه در دو ساعت پس از آسیاب جهش زیادی دارد. این در حالی است که فازهای مغناطیسی $\text{Mn}_{1.86}\text{Ga}$ و Mn_3Ga [24] با شیب یکنواختی تولید می‌شوند. در طول آسیاب کاری فازهای مغناطیسی $\text{MnGa}_{5.2}$ [25] و $g\text{-Mn}$ [20] در حال شکل گرفتن یا تجزیه هستند و فاز $\alpha\text{-Mn}$ با مغناطش غیرخطی رفتار پارامغناطیس دارد [18].

ساختار D0_{22} ترکیب مغناطیسی $\text{Mn}_{1.86}\text{Ga}$ در میان ترکیب‌های مغناطیسی Mn-Ga با ساختار D0_{22} ، مغناطش اشباع قابل توجهی دارد [2]. با توجه به تولید $\text{Mn}_{1.86}\text{Ga}$ و Mn_3Ga در طول زمان آسیاب انتظار می‌رود مغناطش نمونه‌ها در زمان‌های بعد با شیب یکنواخت افزایش پیدا کند. در ساعت دوم آسیاب کاری این افزایش بیش از انتظار است و در ساعت پنجم این میزان افزایش شیب کمتر از انتظار است. در حالی که در ساعت اول و پنجم آسیاب کاری،



شکل 3- تحلیل ریتولد نمونه‌های Mn:Ga با نسبت 3:1 و Mn:Ga:Ge با نسبت 0,5:0,5:3 بعد از 5 ساعت آسیاب کاری

ترکیب فرومغناطیس MnGaGe ساختاری مشابه Fe₂As دارد و دمای کوری آن بالاتر از دمای اتاق است [26, 27]. هم‌چنین ترکیب Mn₁₁Ge₈ نظم مغناطیسی غیرخطی دارد [28] که حالت‌های فرومغناطیس آن در دماهای 2250 و 150 درجه کلین مشاهده شده‌است، در حالی که در دمای محیط رفتار پارامغناطیس از خود نشان می‌دهد [29, 30]. ساختار Mn₁₁Ge₈ در میان ترکیب‌های پایدار Mn-Ge کمترین غلظت منگنز را دارد. پیش از این کلاسترهایی از این ساختار در رشد لایه‌های نازک Mn-Ge نیز مشاهده شده- است [31]. بنابراین ایجاد ساختار Mn₁₁Ge₈ در طول فرایند آسیاب کاری در اثر نفوذ Ge و Mn قابل انتظار است. جدول 2 نتایج حاصل از تحلیل ریتولد نمونه‌های Mn:Ga با نسبت 3:1 و Mn:Ga:Ge با نسبت 0,5:0,5:3 را نشان می‌دهد. نکته قابل توجه در نمونه Mn-Ga-Ge پایدار ساختار Mn_{1.86}Ga

همانطور که انتظار می‌رفت، فازهای پایداری مشابه با نمونه با نسبت 2:1 شامل فازهای Mn_{1.86}Ga و Mn₃Ga به دست آمد. هم‌چنین دو فاز g-Mn و α-Mn در محلول آلیاژسازی وجود دارد که ناشی از منگنز اضافی نمونه است. با مقایسه جدول‌های 1 و 2، درصد Mn₃Ga در نمونه‌های Mn:Ga با نسبت‌های 2:1 و 3:1 بعد از 5 ساعت آسیاب کاری مشابه است، اما مقدار میزان Mn_{1.86}Ga تولید شده در نمونه Mn:Ga با استوکیومتری 3:1 بیش‌تر است. سرعت تولید فاز Mn_{1.86}Ga در نمونه Mn:Ga با نسبت‌های 2:1 بعد از 1، 2 و 5 ساعت آسیاب کاری با نرخ تقریباً ثابتی افزایش می‌یابد در حالی که سرعت تولید فاز Mn₃Ga، در 2 و 5 ساعت پس از آسیاب کاری کاهش می‌یابد. از نکات فوق‌چنین برمی‌آید که Mn_{1.86}Ga در طول فرایند آلیاژسازی فازی پایدار است. هم‌چنین تولید این ساختار با افزایش g-Mn در نمونه افزایش پیدا می‌کند. پیش از این، تولید Mn_{1.86}Ga با نفوذ Ga به ساختار تتراگونال g-Mn توضیح داده‌شد. بنابراین تولید ساختار Mn₃Ga ناشی از نفوذ گالیم و منگنز در ساختارهای دیگر نمونه است.

انتظار می‌رود با جانشین کردن اتم Ge (با چهار الکترون ظرفیت) به جای اتم گالیوم (با سه الکترون ظرفیت) در ترکیب‌های Mn-Ga ویژگی‌های مغناطیسی ارتقا یابد. این ارتقا از قانده اسلیتر- پائولینگ برای این ترکیب‌ها قابل پیش‌بینی است. برای بررسی تأثیر حضور Ge بر فرآیند آسیاب کاری، نمونه‌ی Mn:Ga:Ge با نسبت 0,5:0,5:3 انتخاب شد. تحلیل ریتولد نمونه Mn:Ga:Ge بعد از 5 ساعت آسیاب کاری در شکل 3 نشان داده شده‌است. در نمونه Mn:Ga:Ge، تنها فاز پایدار از ترکیب‌های Mn-Ga، ساختارهای Mn_{1.86}Ga است و فازهای Mn₁₁Ge₈ با ساختار اورتورومبیک و MnGaGe با ساختار تتراگونال از ترکیب‌های بین‌فلزی Mn-Ge و Mn-Ga-Ge تولید شده‌اند.

جدول 2- تحلیل نمونه‌های Mn:Ga با نسبت 3:1 و Mn:Ga:Ge با نسبت 3:0.5:0.5 به همراه درصد جرمی، پارامتر شبکه و اندازه بلورک‌ها که با استفاده از رابطه‌ی دبای-شرر برای قله [332] ساختار α -Mn، قله [101] ساختار g-Mn، قله [112] ساختار $Mn_{1.86}Ga$ ، قله [221] ساختار Mn_3Ga ، قله [112] ساختار MnGaGe، قله [270] ساختار $Mn_{11}Ge_8$ و قله [111] ساختار Ge به دست آمده است.

درصد جرمی	پارامتر شبکه \AA			گروه فضایی	فاز	نمونه
	C	B	A			
37	-	-	8,93	I-43m	α -Mn	
37	7,19	-	3,91	I4/mmm	$Mn_{1.86}Ga$	Mn-Ga 3:1
16	3,55	-	2,66	I4/mmm	g-Mn	5 ساعت آسیاب‌کاری
14	4,32	5,35	9,43	Cmca	Mn_3Ga	
36	-	-	8,92	I-43m	α -Mn	
20	7,20	-	3,91	I4/mmm	$Mn_{1.86}Ga$	Mn-Ga-Ge 3:0.5:0.5
16	5,85	-	3,97	P4/nmm	MnGaGe	5 ساعت آسیاب‌کاری
19	5,13	15,4	13,2	Pnam	$Mn_{11}Ge_8$	
9	-	-	5,66	Fm-3m	Ge	

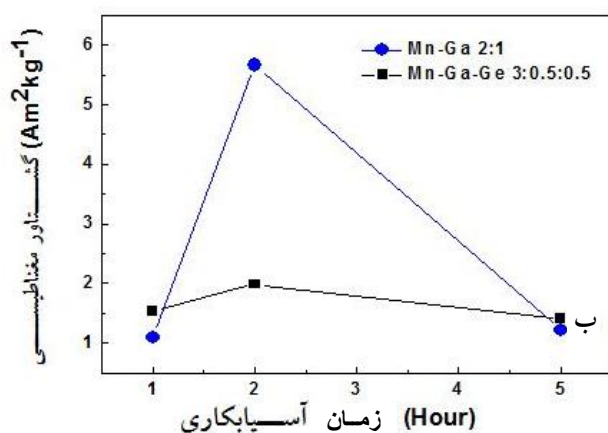
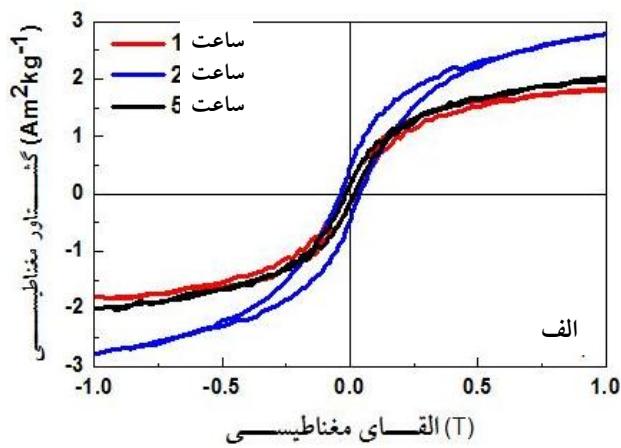
پکیده شده در ساختار α ، به شکل مکعبی با پارامتر شبکه (a) برابر با $8,91 \text{\AA}$ است، اما بعد از 5 ساعت آسیاب‌کاری در نمونه‌های فوق این مقدار به $8,93 \text{\AA}$ برای نمونه ترکیب Mn:Ga:Ge و $8,92 \text{\AA}$ برای نمونه ترکیب Mn:Ga افزایش پیدا کرده است. این اتفاق می‌تواند ناشی از نواقص جانشینی اتم‌های Ga و Ge در ساختار α -Mn منگنز باشد. یکی از نتایج آسیاب‌کاری و ساخت آلیاژی که با این روش تهیه می‌شوند، تولید پودرهایی در مقیاس نانومتری است. اندازه بلورک ساختارهای ایجاد شده برای نمونه‌های Mn:Ga:Ge و Mn:Ga با نسبت 3:1 پس از 5 ساعت آسیاب‌کاری با رابطه دبای-شرر (رابطه 1) محاسبه شده است.

$$D = \frac{0.9l}{B \cos \theta} \quad (1)$$

که D اندازه بلورک‌ها، B پهنای قله‌ها در نیم ارتفاع آن، λ طول موج پراش و θ زاویه مشاهده قله است. اندازه بلورک‌های

است، در حالی که ساختار اورتورومبیک Mn_3Ga حذف و جای آن ساختار تتراگونال MnGaGe شکل گرفته است. ساختار $Mn_{1.86}Ga$ ساختاری متقارن دارد که این تقارن در ساختار اورتورومبیک Mn_3Ga وجود ندارد. از طرفی اتم‌های منگنز در ساختارهای Mn-Ga برهم کنش تبدلی دارند و بروز خواص مغناطیسی این ترکیب‌ها ناشی از برهم کنش تبدلی اتم‌های منگنز در ساختارها آن است. از آن جا که ساختار تتراگونال MnGaGe نظم بیش‌تری نسبت به ساختار اورتورومبیک Mn_3Ga دارد، می‌توان نتیجه گرفت نیروهای نامتوازن الکترواستاتیک ناشی از برهم کنش تبدلی اتم‌های منگنز در ساختار اورتورومبیک Mn_3Ga شرایط را برای جایگزین شدن برخی اتم‌های Ge در ساختار اورتورومبیک فراهم می‌کند تا به ساختاری تتراگونال با نظم مغناطیسی تبدیل شود [14]. بنابراین انرژی برهم کنش تبدلی اتم‌های منگنز نقشی اساسی در شکل‌گیری ساختارها دارد.

نکته قابل توجه دیگر این است که منگنز خالص



شکل 4- الف) رفتار مغناطیسی نمونه Mn:Ga:Ge با نسبت $0.5:0.5:3$ پس از 1، 2 و 5 ساعت آسیاب کاری و ب) مقایسه مغناطش اشباع نمونه های Mn-Ga و Mn-Ga-Ge

مشابه برای Mn:Ga است، انتظار می رود نرخ تولید فازهای مغناطیسی ترکیب های Mn-Ga و در نتیجه مغناطش نمونه Mn:Ga:Ge کاهش یابد. از طرفی در نمونه Mn:Ga میزان فاز g-Mn تولید شده به مراتب بیشتر است. علت این امر آن است که در نمونه Mn:Ga:Ge علاوه بر مصرف فاز g-Mn در ترکیب با Ga و ایجاد ساختارهای Mn-Ga ، نفوذ Ge به فاز g-Mn نیز مقدار آن را کاهش می دهد. این دو اتفاق منجر به کاهش چشم گیر مغناطش اشباع نمونه Mn:Ga:Ge در دو ساعت پس از آسیاب کاری نسبت به نمونه Mn:Ga می شود.

حاوی اتم های Ge با اندازه متوسط حدود 50 نانومتر به طور محسوس بزرگ تر از نمونه های Mn-Ga با اندازه متوسط 18 نانومتر است. این اتفاق می تواند ناشی از ماهیت پیوندهای Ge در ساختارهای شامل ژرمانیوم باشد. Ge شبه فلزی است که در ساختار مکعبی الماسی با گروه فضایی Fm-3m پکیده می شود و این ساختاری است که در آن هر اتم Ge تمایل به تشکیل پیوند با چهار اتم دیگر از نوع خود دارد، در حالی که Ga در ساختار خود جفت های دوتایی از اتم های Ga دارد [22]. در ساختارهایی که پیوندهای Ge-Mn وجود دارد، تمایل Ge به تکمیل و گسترش باندهای پیوندی خود، سبب تشکیل بلورهای بزرگ تری نسبت به ساختارهای با پیوندهای Ga-Mn می شود.

با توجه به اینکه مسیر تشکیل فاز برای نمونه های Mn:Ga با نسبت $2:1$ و $3:1$ مشابه است، بنابراین رفتار مغناطیسی این دو نمونه نیز مشابه خواهد بود. نتایج حاصل از VSM نمونه Mn:Ga:Ge در شکل 4 نشان داده شده است. همان طور که در شکل مشاهده می شود رفتار مغناطیسی و حلقه پسماند حاصل از VSM نمونه Mn:Ga:Ge مشابه به نمونه Mn:Ga است. تفاوت دو نمونه Mn:Ga:Ge و Mn:Ga بعد از 5 ساعت آسیاب کاری در تشکیل فاز اضافی $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ و جایگزین شدن فاز MnGaGe به جای فاز Mn_3Ga در نمونه Mn:Ga:Ge است. با توجه به رفتار پارامغناطیس فاز $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ در دمای محیط، تولید این فاز با رفتار پارامغناطیس در دمای محیط بر مغناطش اشباع نمونه تأثیر ندارد، بلکه می تواند تغییراتی را در شیب پارامغناطیس در محدوده اشباع شده منحنی ایجاد کند. برای مقایسه رفتار مغناطیسی باید بر مغناطش ساختار MnGaGe و Mn_3Ga متمرکز شد.

افزایش مغناطش اشباع در ساعت دوم آسیاب کاری برای نمونه Mn:Ga به مراتب بیشتر از مقدار آن در نمونه Mn:Ga:Ge است. با توجه به این که در نمونه Mn:Ga:Ge میزان Ga مصرف شده در زمان آسیاب کاری نصف مقدار

مکانیکی و بررسی ویژگی‌های آن مورد بررسی قرار گرفت. در نمونه‌های مورد بررسی Mn:Ga با نسبت 3:1 و 2:1، پدیده جدایی فازهای $Mn_{1.86}Ga$ و Mn_3Ga مشاهده شد. بروز فاز نامتقارن Mn_3Ga در طول فرایند آسیاب‌کاری حائز اهمیت است. در بررسی اثر افزودن Ge به محلول آلیاژسازی Mn-Ga، علی‌رغم پیش‌بینی بهبود مغناطش اشباع نمونه، تغییراتی در مغناطش اشباع ایجاد نشد، اما افزایش قابل توجه وادارندگی برای نمونه مشاهده شد. بروز این رفتار می‌تواند ناشی از حذف یا جایگزین برخی از ساختارهای نامتقارن باشد. ترکیب‌های بین‌فلزی $Mn_{1.86}Ga$ ، Mn_3Ga ، $MnGaGe$ و $Mn_{11}Ge_8$ با آلیاژسازی مکانیکی پودرهای اولیه Mn، Ga و Ge با نسبت‌های مختلف حاصل شدند. در ساخت آلیاژهای Mn-Ga به روش آلیاژسازی مکانیکی، فازهای $Mn_{1.86}Ga$ و Mn_3Ga فازهای پایدارند، در حالی که در محلول آلیاژسازی Mn:Ga:Ge آلیاژهای دوتایی $Mn_{1.86}Ga$ و $Mn_{11}Ge_8$ از نفوذ Ga و Ge به ساختارهای منگنز ایجاد شده‌اند و بخش قابل توجهی از ترکیب MnGaGe از نشت Ge به ساختارهای Mn-Ga شکل گرفته‌است. در محلول آلیاژسازی Mn:Ga:Ge با افزودن Ge عدم تقارن الکتروستاتیکی ترکیب Mn_3Ga منجر به ناپایداری آن و تشکیل ساختاری با نیروهای مغناطیسی متقارن از MnGaGe می‌شود. وادارندگی زیادی از محلول آلیاژسازی نمونه Mn:Ga:Ge حاصل شد اما این رفتار در نمونه‌های Mn:Ga مشاهده نشد. ترکیب‌های $MnGa_xGe_y$ که در طول فرایند با جایگزین شدن اتم‌های Ge در ترکیب Mn-Ga شکل می‌گیرند، نقش اساسی در بروز این رفتار دارند.

شکل 4 وادارندگی بزرگی را برای نمونه Mn:Ga:Ge نشان می‌دهد. اما همان‌طور که در شکل 2 نشان داده شده است، وادارندگی در نمونه‌ی Mn:Ga بسیار ناچیز است. علی‌رغم این که مسیر تشکیل ساختارها در نمونه‌های Mn:Ga و Mn:Ga:Ge یکسان است، توجه به این نکته ضروری است که وادارندگی در حدود $0/2T$ برای فیلم‌های MnGaGe با دمای کوری 190 درجه‌سانتی‌گراد، در دمای اتاق گزارش شده‌است. به علاوه وادارندگی $MnGa_xGe_y$ برای $x>y$ بسیار بزرگ‌تر از این مقدار است [13]. با افزایش میزان ترکیب MnGaGe در طول فرایند، انتظار افزایش وادارندگی نمونه در زمان‌های بعد از 2 و 5 ساعت می‌رود. اما نتایج حاکی از این است که در ساعت اول و پنجم آلیاژسازی وادارندگی برابر و در دو ساعت پس از آسیاب‌کاری افزایش محسوسی دارد. در ساعت‌های اول و دوم آسیاب‌کاری درصد کمی از ترکیب MnGaGe در نمونه وجود دارد. در طول فرایند، جایگزین شدن اتم‌های Ge در ترکیب Mn-Ga تدریجی خواهد بود و سبب می‌شود در ترکیب $MnGa_xGe_y$ ، x بزرگ‌تر از y باشد، پس وادارندگی بزرگی در نمونه ایجاد می‌شود و این اتفاق همراه با افزایش درصد شکل گرفتن آن منجر به افزایش وادارندگی در دو ساعت پس از آسیاب‌کاری می‌شود. در حالی که در ساعت پنجم آسیاب‌کاری تنها ساختار MnGaGe مشاهده می‌شود و بنابراین کاهش وادارندگی ترکیب MnGaGe منجر به کاهش وادارندگی نمونه می‌شود.

4- نتیجه‌گیری

ساخت ترکیب‌های دو تایی Mn-Ga با روش آلیاژسازی

مراجع

1. Kurt, H., Rode, K., Venkatesan, M., Stamenov, P. and Coey, J.M.D., " $Mn_{3-x}Ga$ ($0 \leq x \leq 1$): Multifunctional Thin Film Materials for Spintronics and Magnetic Recording", *Physica Status Solidi (b)*, Vol. 248(10), pp. 2338-2344, 2011
2. Huh, Y., Kharel, P., Shah, V.R., Li, X.Z., Skomski, R. and Sellmyer, D.J., "Magnetism and Electron Transport of Mn_yGa ($1 < y < 2$) Nanostructures",

- Journal of Applied Physics*, Vol. 114(1), pp. 013906, 2013.
3. Balke, B., Fecher, G.H., Winterlik, J. and Felser, C., "Mn₃Ga, a Compensated Ferrimagnet with High Curie Temperature and Low Magnetic Moment for Spin Torque Transfer Applications", *Applied Physics Letters*, Vol. 90(15), pp. 152504-152504, 2007.
 4. Zhu, L., Nie, S., Meng, K., Pan, D., Zhao, J. and Zheng, H., "Multifunctional L₁₀-Mn_{1.5}Ga Films with Ultrahigh Coercivity, Giant Perpendicular Magnetocrystalline Anisotropy and Large Magnetic Energy Product", *Advanced Materials*, Vol. 24(33), pp. 4547-4551, 2012.
 5. Brown, D.R., Han, K. and Siegrist, T., "Hard Magnetic Properties Observed in Bulk Mn_{1-x}Ga_x", *Journal of Applied Physics*, Vol. 115(17), 17A723, 2014.
 6. Kharel, P., Huh, Y., Al-Aqtash, N., Shah, V.R., Sabirianov, R.F., Skomski, R. and Sellmyer, D.J., "Structural and Magnetic Transitions in Cubic Mn₃Ga", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 26(12), p. 126001, 2014.
 7. Kurt H., Rode K., Tokuc H., Stamenov P., Venkatesan M. and Coey J.M.D., "Exchange-Biased Magnetic Tunnel Junctions with Antiferromagnetic ε-Mn₃Ga", *Applied Physics Letters*, Vol. 101(23), p. 232402, 2012.
 8. Hakimi, M., Venkatesan, M., Rode, K., Ackland, K. and Coey, J.M.D., "The Zero-Magnetization Heusler Ferrimagnet", *Journal of Applied Physics*, Vol. 113(17), p. 17B101, 2012.
 9. Graf, T., Felser, C. and Parkin, S.S., "Simple Rules for the Understanding of Heusler Compounds", *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 39(1), pp. 1-50, 2011.
 10. Budruk, A., Phatak, C., Petford-Long, A.K. and De Graef, M., "In Situ Lorentz TEM Magnetization study of a Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape Memory alloy", *Acta Materialia*, Vol. 59(12), pp. 4895-4906, (2011).
 11. Techapiesanchaorenkij, R., Kostamo, J., Allen, S.M. and O'Handley, R.C., "The Effect of Magnetic Stress and Stiffness Modulus on Resonant Characteristics of Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloy Actuators", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 323(23), pp. 3109-3116, 2011.
 12. Köhler, A., Knez, I., Ebke, D., Felser, C. and Parkin, S.S., "Loss of Anisotropy in Strained Ultrathin Epitaxial L₁₀Mn-Ga Films", *Applied Physics Letters*, Vol. 103(16), p. 162406, 2013.
 13. Sawatzky, E. and Street, G.B., U.S. Patent, No. 3,770,395, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, 1973.
 14. Kamimura, T., Ido, H. and Shirakawa, K., "Magnetic Properties of MnAlGe and Related Compounds", *Journal of Applied Physics*, Vol. 57(8), pp. 3255-3257, 1985.
 15. Street, G.B., Sawatzky, E. and Lee, K., "Manganese Gallium Germanide- A New Ferromagnetic Material", *Journal of Applied Physics*, Vol. 44(1), pp. 410-413, 1973.
 16. Wieder, H. and Burn, R.A., "Direct Comparison of Thermal and Magnetic Profiles in Curie Point on MnGaGe Films", *Journal of Applied Physics*, Vol. 44(4), pp. 1774-1777.
 17. Sawatzky, E. and Street, G.B., "Magnetic and Magneto-Optical Properties of Sputtered MnGaGe Films", *Journal of Applied Physics*, Vol. 44(4), pp. 1789-1792, 1973.
 18. Hobbs, D., Hafner, J. and Spišák, D., "Understanding the Complex Metallic Element Mn. I. Crystalline and Noncollinear Magnetic Structure of α-Mn", *Physical Review B*, Vol. 68(1), p. 014407, 2003.
 19. Suryanarayana, C., *Mechanical Alloying and Milling*. CRC Press, 2004.
 20. Minakuchi, K., Umetsu, R.Y., Ishida, K. and Kainuma, R., "Phase Equilibria in the Mn-Rich Portion of Mn-Ga Binary System", *Journal of Alloys and compounds*, Vol. 537, pp. 332-337, 2012.
 21. Oguchi, T. and Freeman, A.J., "Magnetically Induced Tetragonal Lattice Distortion in Antiferromagnetic fcc Mn", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 46(1), pp. L1-L4, 1984.
 22. Charles P. and Poole Jr., *Encyclopedic Dictionary of Condensed Matter Physics*, University of South Carolina, 2004.
 23. Niida, H., Hori, T., Onodera, H., Yamaguchi, Y. and Nakagawa, Y., "Magnetization and Coercivity of Mn₃-δGa Alloys with a D0₂₂-Type Structure", *Journal of Applied Physics*, Vol. 79(8), pp. 5946-5948, 1996.
 24. Niida, H., Hori, T. and Nakagawa, Y., "Magnetic Properties and Crystal Distortion of Hexagonal Mn₃Ga", *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 52(5), pp. 1512-1514, 1983.
 25. Yang, J., Chen, N., Ye, X. and He, H., "Structural and Optical Study of GaMnAs/GaAs", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 36(5), 451-455, 2004.
 26. Goodenough, J.B., Street, G.B., Lee, K. and Suits, J.C., "The Influence of 3d Transition Metal Substitution on the Magnetic Properties of MnGaGe", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 36(5), pp. 451-455, 1975.
 27. Kanomata, T., Endo, H., Mori, S. I., Sakatsume, S., Yoshida, H. and Kaneko, T., "Magnetic Properties of MnGaGe", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 32(S3), pp. 269, 1993.
 28. Arras, E., Caliste, D., Deutsch, T., Lançon, F. and Pochet, P., "Phase Diagram, Structure, and Magnetic Properties of the Ge-Mn System: A First-Principles Study", *Physical Review B*, Vol. 83(17), p. 174103, 2011.
 29. Yamada, N., Maeda, K., Usami, Y. and Ohoyama,

- T., "Magnetic Properties of Intermetallic Compound $Mn_{11}Ge_8$ ", *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 55(11), pp. 3721-3724, 1986.
30. Pramanick, S., Giri, S., Majumdar, S., Chatterjee, S., Venkateshwarlu, D. and Ganesan, V., "Anomalous Giant Positive Magnetoresistance and Heavy Fermion Like Behaviour in $Mn_{11}Ge_8$ ", *Materials Research Express*, Vol. 1(2), p. 025047, 2014.
31. Wang, Y., Zou, J., Zhao, Z., Han, X., Zhou, X. and Wang, K.L., "Direct Structural Evidences of $Mn_{11}Ge_8$ and Mn_5Ge_2 Clusters in Ge 0.96 Mn 0.04 Thin Films", *Applied Physics Letters*, Vol. 92(10), pp. 101913-101913, 2008.