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

فریبا نظری[1]، محسن حکیمی[1]، حسین مختاری[1] و امیرسجاد اسماعیلی[2]
1- دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد
2- دانشکده فیزیک و مرکز تحقیقات نانوافزارها و نانوساختارهای انطباقی،
دانشگاه ترینیتی دوبلین، ایرلند

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

چکیده – در این پژوهش آسیاب‌کاری به‌عنوانی روشی برای ساخت آلیاژهایی دوتایی Mn-Ga و تأثیر آسیاب‌کاری بر فرایند تشکیل فاز نمونه‌های Mn:Ga با نسبت ۲:۱ و ۳:۱ در زمان‌های ۱، ۲ و ۵ ساعت مورد مطالعه قرار گرفت. در نمونه‌های Mn:Ga با توجه به نتایج حاصل شده، ترکیب $Mn_{1.86}Ga$ 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 :۰/۵ :۰/۵ مطالعه شد. با این که بهبود ویژگی‌های 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 نمونه‌ها تأیید شد. این رفتار می‌تواند از نیروهای نامتوازن الکترواستاتیک مرتبط با برهم‌کنش تبادلی منگنز در ترکیب ساختار اورتورومبیک Mn_3Ga و جایگزین شدن برخی اتم‌های Ge با Ga ناشی شده باشد.

واژگان کلیدی: آسیاب‌کاری، ساختار بلوری، خواص مغناطیسی، منگنز، گالیوم، ژرمانیوم

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

F. Nazari[1], M. Hakimi, H. Mokhtari and A.S. Esmaeily[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, $Mn_{1.86}Ga$ 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

ترکیب‌های بر پایه منگنز دسته قابل توجهی از مواد بین‌فلزی با خواص ساختاری و مغناطیسی ویژه هستند که در آن تبادل برهم‌کنش تبادلی 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 مطالعه اند. 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، مغناطواپتیکی 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 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

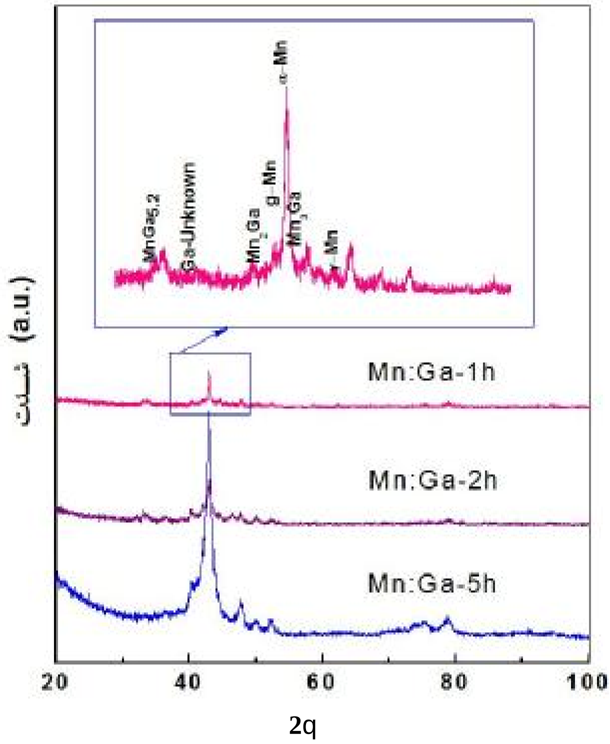
نمونه‌های Mn-Ga و Mn-Ga-Ge به روش آلیاژسازی مکانیکی و با استفاده از آسیاب گلوله‌ای پرانرژی از نوع SPEX 8000 ساخته‌شده‌اند. برای این منظور از قطعات منگنز و گالیم با خلوص 99/9 درصد استفاده شده‌است. برای این منظور نمونه‌های Mn:Ga ساخته شده با نسبت 2:1 پس از یک، دو و پنج ساعت آسیاب‌کاری و نمونه با نسبت 3:1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

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 آسیاب‌کاری 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 آسیاب‌کاری مخلوط Mn:Ga با نسبت 2:1، فازهای متفاوت منگنز شامل فاز α، γ و g و هم‌چنین سه ترکیب بین‌فلزی شامل ساختار تتراگونال $Mn_{1.86}Ga$ و ساختار اورتورومبیک Mn_3Ga و $MnGa_{5.2}$ 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 $\alpha\leftrightarrow\beta$، $\beta\leftrightarrow\gamma$ و $\gamma\leftrightarrow\delta$ 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 $Mn_{1.86}Ga$ و ساختار اورتورومبیک Mn_3Ga و $MnGa_{5.2}$ در نمونه پس از یک ساعت آسیاب‌کاری 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 آسیاب‌کاری نمونه Mn:Ga با نسبت 2:1 نشان می‌دهد. با ادامه فرایند و افزایش زمان آسیاب‌کاری، با افزایش، کاهش یا حذف برخی ساختارها روبه‌رو هستیم.



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

حذف γ–Mn، کاهش α-Mn و $MnGa_{5.2}$ و افزایش g-Mn، $Mn_{1.86}Ga$ و Mn_3Ga در ساعت دوم آسیاب‌کاری رخ می‌دهد و ادامه روند کاهش $MnGa_{5.2}$ منجر به حذف این فاز در پنج ساعت بعد از آسیاب‌کاری می‌شود، در حالی که میزان $Mn_{1.86}Ga$ و Mn_3Ga افزایش یافته‌است. از آنجا که معمولاً تشکیل ساختارهای متقارن در فرایند آسیاب‌کاری 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 آسیاب‌کاری است. با کاهش این نسبت انتظار می‌رود، احتمال ایجاد ساختارهای نامتقارن در محلول آلیاژسازی کاهش یابد. با این که در زمان‌های طولانی‌تر آسیاب‌کاری درصد جرمی ساختار اورتورومبیک و نامتقارن

جدول 1- فازهای مشاهده شده به همراه درصد جرمی هر فاز بعد از 1، 2 و 5 ساعت از زمان آسیاب‌کاری برای نمونه‌ی Mn:Ga با نسبت 2:1

نمونه	فاز	گروه فضایی	درصد جرمی 1h	2h	5h
Mn-Ga 2:1	α-Mn	I-43m	37	30	34
	γ-Mn	I4/mmm	9	0	0
	g-Mn	Fm-3m	13	20	11
	$MnGa_{5.2}$	Cccm	8	6	0
	$Mn_{1.86}Ga$	I4/mmm	9	16	24
	Mn_3Ga	Cmca	13	15	17
	Ga	Unknown	11	13	14

Mn_3Ga کاهش یافته است، اما به‌عنوان ساختاری پایدار در محلول باقی می‌ماند.

با توجه به XRD نمونه در ساعت اول، دوم و پنجم آسیاب‌کاری، 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 کلوین) است. در زمان‌های متفاوت آلیاژسازی مقادیری از گالیم روی جداره و گلوله‌های آسیاب مشاهده شده‌است.

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

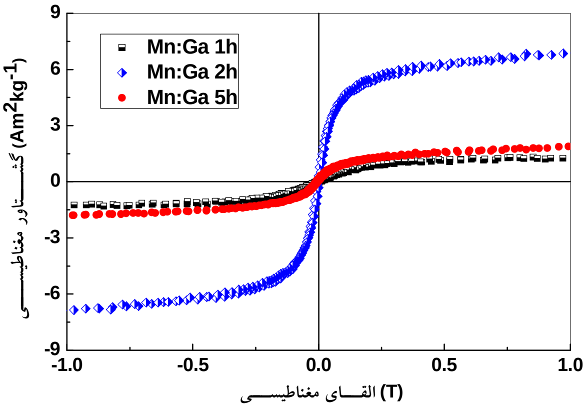
در طول فرایند آلیاژسازی، در نقطه برخورد ذرات و گلوله‌ها دما در کسری از ثانیه دما بالا می‌رود و پس از آن به سرعت سرد می‌شود. این مسئله سبب تشکیل فاز γ و ساختار واپیچیده g-Mn می‌شود. از طرفی به‌طور هم‌زمان، با فرایند نفوذ روبه‌رو هستیم. به‌نظر می‌رسد ساختارهای تتراگونال $Mn_{1.86}Ga$ و اورتورومبیک Mn_3Ga 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 Mn_3Ga و فاز مکعبی γ-Mn مشاهده شدند. ساختار $D0_{22}$ ترکیب $Mn_{1.86}Ga$ با گروه فضایی I4/mm از نظم مغناطیسی بالایی برخوردار است و مغناطش اشباع و ناهمسان‌گردی قابل توجهی دارد [2، 23]، فاز g-Mn نیز با گروه فضایی I4/mm یک فری‌مغناطیس قوی با ناهمسان‌گردی بالا است [20]. فاز اورتورومبیک Mn_3Ga 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 آسیاب‌کاری $Mn_{1.86}Ga$ و Mn_3Ga با سرعتی تقریباً یکنواخت تولید

می‌شوند. این اتفاق نشان دهنده پایداری ایـن دو ترکیـب در طول فرایند آسیاب‌کاری است. $Mn_{1.86}Ga$ با ساختار $D0_{22}$ از نظم مغناطیسی بـالایی برخـوردار اسـت [2، 23]. هـم‌چنـین گزارشی مبنی بر واپـیچش سـاختار هگزاگونـال Mn_3Ga بـه ساختار اورتورومبیک آن در دمای 170 درجه کلوین همراه با افزایش خودبه‌خودی مغناطش گزارش شده‌است [24].

سـاختار ارتورومبیـک $MnGa_{5.2}$ در طـول فراینـد شـکل می‌گیرد و تجزیه می‌شـود. اگـر چـه ایـن فـاز در سـاعت‌هـای اولیه آسیاب‌کـاری شـکل گرفتـه اسـت امـا بـا نفـوذ گـالیم بـه ساختارهای منگنز یا کاهش میـزان گـالیم یـا اثـر آسـیاب، ایـن ساختار ناپایدار و در زمان‌های طولانی‌تر تجزیه شده‌اسـت. ایـن در حالی است که عکس این پدیـده بـرای سـاختار مغناطیسـی $MnGa_{5.2}$ در پخت نمونه Mn-Ga شامل این فاز مشـاهده شـده است [25].

شکل 2 حلقه پسـماند نمونـه Mn:Ga بـا نسـبت 2:1 را در دمای اتاق نشان می‌دهد. تغییرات در رفتار مغناطیسی نمونـه‌هـا با تحولات فازی کاملاً سازگار است، همـان‌طـور کـه در شـکل نشان داده شده، رفتار مغناطیسـی نمونـه در دو سـاعت پـس از آسیاب جهـش زیـادی دارد. ایـن در حـالی اسـت کـه فازهـای مغناطیسـی $Mn_{1.86}Ga$ و Mn_3Ga [24] بـا شـیب یکنـواختی تولیـد مـی‌شـوند. در طـول آسـیاب‌کـاری فازهـای مغناطیسـی $MnGa_{5.2}$ [25] و g-Mn [20] در حال شکل گـرفتن یـا تجزیـه هستند و فاز α-Mn با مغنـاطش غیرخطـی رفتـار پارامغنـاطیس دارد [18].

سـاختار $D0_{22}$ ترکیـب مغناطیسـی $Mn_{1.86}Ga$ در میـان ترکیب‌های مغناطیسی Mn-Ga با ساختار $D0_{22}$، مغناطش اشباع قابـل تـوجهی دارد [2]. بـا توجـه بـه تولیـد $Mn_{1.86}Ga$ و Mn_3Ga در طـول زمـان آسـیاب انتظـار مـی‌رود مغنـاطش نمونه‌ها در زمان‌های بعد با شیب یکنواخت افزایش پیدا کند. در ساعت دوم آسیاب‌کاری این افزایش بیش از انتظار اسـت و در ساعت پنجم این میزان افـزایش شـیب کمتـر از انتظـار است. در حالی کـه در سـاعت اول و پـنجم آسـیاب‌کـاری،



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

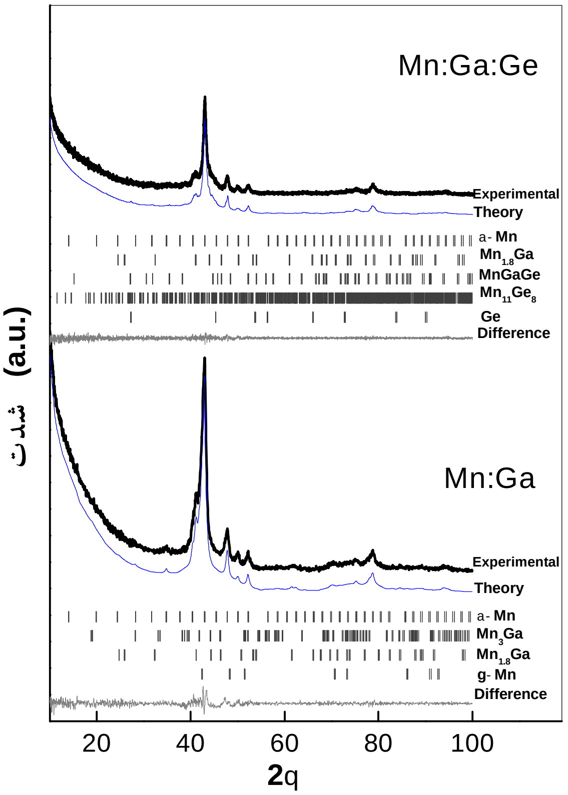
مغناطش نمونه‌ها تفاوت اندکی دارد. این رفتار به دو ساختار مغناطیسـی دیگـر g-Mn و $MnGa_{5.2}$ در محلـول آلیاژسـازی مربوط می‌شود. همان‌گونه که مقایسه درصد جرمـی فازهـای مغناطیسی در جدول 1 نشان از کـاهش آنهـا دارد، مغنـاطش اشباع در 5 ساعت بعد از آسیاب‌کاری بـه دلیـل حـذف فـاز مغناطیسی $MnGa_{5.2}$ کاهش می‌یابد. درصد جرمی فـاز g-Mn در ساعت اول و پنجم تقریباً برابر اسـت. افـزایش $Mn_{1.86}Ga$ و Mn_3Ga باید به افزایش مغناطش اشباع نمونـه منجـر شـود اما این افزایش رفتار بـا حـذف فـاز $MnGa_{5.2}$ در 5 سـاعت آسیاب‌کاری جبران می‌شـود. هـم‌چنـین افـزایش محسـوس مغناطش نمونه پس از 2 ساعت آسیاب‌کاری را مـی‌تـوان بـه افزایش مقدار g-Mn تولید شده در این زمان نسبت داد و این در حالی است که فازهای مغناطیسـی $Mn_{1.86}Ga$ و $MnGa_{5.2}$ نیز در ساعت دوم آسیاب‌کاری در نمونه وجود دارد.

با گذشت 5 سـاعت از آسـیاب‌کـاری، میزانـی از Ga در نمونه مشاهده شد. پیش‌بینی می‌شود برای مصرف تمام Ga و تشکیل فازهای Mn-Ga، زمان طولانی‌تر برای آسیاب‌کـاری لازم باشد. این میزان Ga اضافه با افزودن مقدار بیش‌تـری از منگنز مصرف می‌شود. در نمونه Mn:Ga با نسـبت 3:1، بعـد از 5 ساعت آسیاب‌کاری تقریباً تمام Ga مصرف شده‌است.

پس از 5 ساعت آسیاب‌کاری نمونه Mn:Ga بـا نسـبت 3:1،

همانطور که انتظار می‌رفت، فازهای پایداری مشابه با نمونه با نسبت 2:1 شامل فازهای $Mn_{1.86}Ga$ و Mn_3Ga 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 Mn_3Ga در نمونه‌های Mn:Ga با نسبت‌های 2:1 و 3:1 بعد از 5 ساعت آسیاب‌کاری 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 آسیاب‌کاری با نرخ تقریباً ثابتی افزایش می‌یابد در حالی که سرعت تولید فاز Mn_3Ga، در 2 و 5 ساعت پس از آسیاب‌کاری کاهش می‌یابد. از نکات فوق چنین 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 Mn_3Ga 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 قائده اسلیتر– پائولینگ برای این ترکیب‌ها قابل پیش‌بینی است. برای بررسی تأثیر حضور Ge بر فرآیند آسیاب‌کاری، نمونه‌ی Mn:Ga:Ge با نسبت 0/5 :0/5 :3 انتخاب شد. تحلیل ریتولد نمونه Mn:Ga:Ge بعد از 5 ساعت آسیاب‌کاری 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 $Mn_{11}Ge_8$ با ساختار اورتورومبیک و MnGaGe با ساختار تتراگونال از ترکیب‌های بین‌فلزی Mn-Ge و Mn-Ga-Ge تولید شده‌اند.



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 آسیاب‌کاری

ترکیب فرومغناطیس MnGaGe ساختاری مشابه Fe_2As دارد و دمای کوری آن بالاتر از دمای اتاق است [26، 27]. هم‌چنین ترکیب $Mn_{11}Ge_8$ نظم مغناطیسی غیرخطی دارد [28] که حالت‌های فرومغناطیس آن در دماهای 2250 و 150 درجه کلوین مشاهده شده‌است، در حالی که در دمای محیط رفتار پارامغناطیس از خود نشان می‌دهد [29، 30]. ساختار $Mn_{11}Ge_8$ 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 شده‌است [31]. بنابراین ایجاد ساختار $Mn_{11}Ge_8$ در طول فرایند آسیاب‌کاری 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 پایداری ساختار $Mn_{1.86}Ga$

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 به‌دست آمده است.

نمونه	فاز	گروه فضایی	پارامتر شبکه Å			درصد جرمی
			A	B	C	
Mn-Ga 3:1 5 ساعت آسیاب‌کاری	α-Mn	I-43m	8/93	-	-	37
	$Mn_{1.86}Ga$	I4/mmm	3/91	-	7/19	37
	g-Mn	I4/mmm	2/66	-	3/55	16
	Mn_3Ga	Cmca	9/43	5/35	4/32	14
Mn-Ga-Ge 3 :0/5 :0/5 5 ساعت آسیاب‌کاری	α-Mn	I-43m	8/92	-	-	36
	$Mn_{1.86}Ga$	I4/mmm	3/91	-	7/20	20
	MnGaGe	P4/nmm	3/97	-	5/85	16
	$Mn_{11}Ge_8$	Pnam	13/2	15/4	5/13	19
	Ge	Fm-3m	5/66	-	-	9

است، در حالی که ساختار اورتورومبیک Mn_3Ga حذف و جای آن ساختار تتراگونال MnGaGe شکل گرفته‌است. 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 تبادلی دارند و بروز خواص مغناطیسی این ترکیب‌ها ناشی از برهم کنش تبادلی 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 تبادلی 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 تبادلی اتم‌های منگنز نقشی اساسی در شکل‌گیری ساختارها دارد.

نکته قابل توجه دیگر این است که منگنز خالص پکیده شده در ساختار α، به شکل مکعبی با پارامتر شبکه (a) برابر با 8/91 Å است، اما بعد از 5 ساعت آسیاب‌کاری در نمونه‌های فوق این مقدار به 8/93 Å برای نمونه ترکیب Mn:Ga و 8/92 Å برای نمونه ترکیب Mn:Ga:Ge 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 آلیاژهایی که با این روش تهیه می‌شوند، تولید پودرهایی در مقیاس نانومتری است. اندازه بلورک ساختارهای ایجاد شده برای نمونه‌های Mn:Ga و Mn:Ga:Ge با نسبت 3:1 پس از 5 ساعت آسیاب‌کاری با رابطه دبای- شرر (رابطه 1) محاسبه شده است.

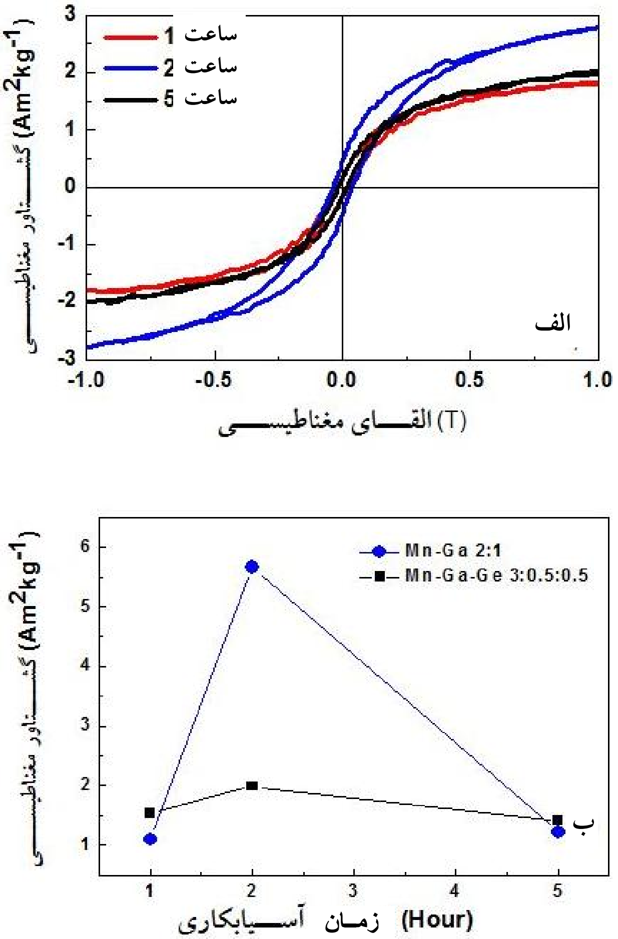
$$D = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

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

حاوی اتم‌های Ge با اندازه متوسط حدود 50 نانومتر به طور محسوس بزرگ‌تر از نمونه‌های Mn-Ga با اندازه متوسط 18 نانومتر است. این اتفاق می‌تواند 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 می‌شود 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 جفت‌های دوتایی از اتم‌های Ga دارد [22]. در ساختارهایی که پیوندهای Ge-Mn وجود دارد، تمایل Ge به تکمیل و گسترش باندهای پیوندی خود، سبب تشکیل بلورهای بزرگ‌تری نسبت به ساختارهای با پیوندهای Ga-Mn می‌شود .

با توجه به اینکه مسیر تشکیل فاز برای نمونه‌های 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 شده‌است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود رفتار مغناطیسی و حلقه پسماند حاصل از VSM نمونه‌ی Mn:Ga:Ge مشابه به نمونه Mn:Ga است. تفاوت دو نمونه Mn:Ga:Ge و Mn:Ga بعد از 5 ساعت آسیاب‌کاری در تشکیل فاز اضافی $Mn_{11}Ge_8$ و جایگزین شدن فاز MnGaGe به جای فاز Mn_3Ga در نمونه Mn:Ga:Ge است. با توجه به رفتار پارامغناطیس فاز $Mn_{11}Ge_8$ در دمای محیط، تولید این فاز با رفتار پارامغناطیس در دمای محیط بر مغناطش اشباع نمونه تأثیر ندارد، بلکه می‌تواند 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 آسیاب‌کاری 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 آسیاب‌کاری نصف مقدار



شکل 4- الف) رفتار مغناطیسی نمونه‌ی Mn:Ga:Ge با نسبت 0/5 :0/5 :3 پس از 1، 2 و 5 ساعت آسیاب‌کاری و ب) مقایسه مغناطش اشباع نمونه‌های Mn-Ga-Ge و Mn-Ga

مشابه برای Mn:Ga است، انتظار می‌رود نرخ تولید فازهای مغناطیسی ترکیب‌های 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 می‌دهد. این دو اتفاق منجر به کاهش چشم‌گیر مغناطش اشباع نمونه Mn:Ga:Ge در دو ساعت پس از آسیاب‌کاری نسبت به نمونه Mn:Ga می‌شود.

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:Ge و Mn:Ga 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 وادارانــدگی برابـر و در دو ســاعت پـس 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 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 می تواند 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.

مراجع

1. Kurt, H., Rode, K., Venkatesan, M., Stamenov, P. and Coey, J.M.D., “$Mn_{3-x}Ga$ ($0\le x\le 1$): 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., “Mn_3Ga, 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 L_{10}-$Mn_{1.5}Ga$ 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 Mn_3Ga”, *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-Mn_3Ga”, *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. Techapiesancharoenkij, 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 L_{10}Mn-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 $Mn_{3-\delta}Ga$ Alloys with a $D0_{22}$-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 Mn_3Ga”, *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.