

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

فریبا نظری<sup>1</sup>، محسن حکیمی<sup>1</sup>، حسین مختاری<sup>1</sup> و امیرسجاد اسماعیلی<sup>2</sup>

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 دوتایی  $Mn-Ga$  و تأثیر آسیاب کاری 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  $Mn_{1.8}Ga$  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 ۰/۵:۰/۵:۳ 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 تبدالی منگنز در ترکیب ساختار اورتورومبیک  $Mn_3Ga$  و جایگزین شدن برخی اتم‌های  $Ge$  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. Nazari<sup>1</sup>, M. Hakimi, H. Mokhtari and A.S. Esmaily<sup>2\*</sup>

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](mailto: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.

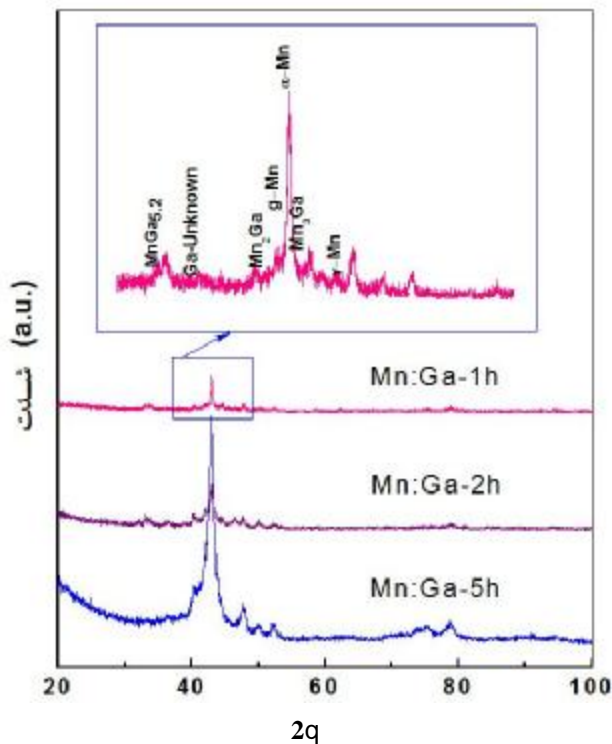
## 2- روش ساخت و تحلیل داده‌ها

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  $\gamma$ -Mn، کاهش  $\alpha$ -Mn و  $\text{MnGa}_{5.2}$  و افزایش  $g$ -Mn،  $\text{Mn}_{1.86}\text{Ga}$  و  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  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  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  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  $\alpha$ ،  $\gamma$  و  $g$  و همچنین سه ترکیب بین‌فلزی شامل ساختار تتراگونال  $\text{Mn}_{1.86}\text{Ga}$  و ساختار اورتورومبیک  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  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  $\beta \leftrightarrow \alpha$ ،  $\beta \leftrightarrow \gamma$  و  $\delta \leftrightarrow \gamma$  دارد. ساختار  $\alpha$  منگنز پایدار است و فاز  $\beta$  آن در دمای محیط شبه پایدار و دو فاز دیگر ناپایدار هستند. واپیچش ساختار  $\gamma$  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  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  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

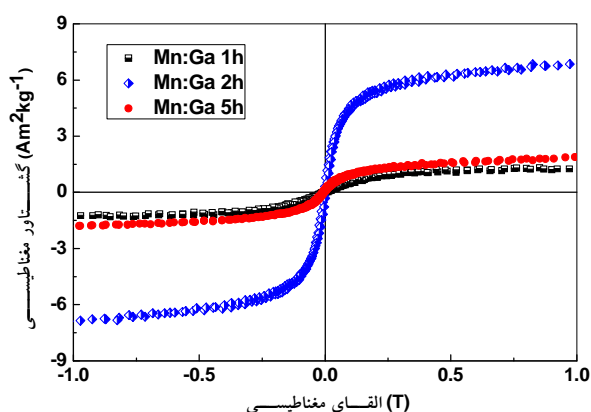
نمونه	فاز	گروه فضایی	درصد جرمی		
			1h	2h	5h
Mn-Ga 2:1	$\alpha$ -Mn	I-43m	37	30	34
	$\gamma$ -Mn	I4/mmm	9	0	0
	g-Mn	Fm-3m	13	20	11
	MnGa <sub>5.2</sub>	Cccm	8	6	0
	Mn <sub>1.86</sub> Ga	I4/mmm	9	16	24
	Mn <sub>3</sub> Ga	Cmca	13	15	17
	Ga	Unknown	11	13	14

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  $\gamma$  و ساختار واپیچیده g-Mn می‌شود. از طرفی به‌طور هم‌زمان، با فرایند نفوذ روبه‌رو هستیم. به‌نظر می‌رسد ساختارهای تتراگونال Mn<sub>1.86</sub>Ga و اورتورومبیک Mn<sub>3</sub>Ga ناشی از نفوذ Ga به ساختار g-Mn و  $\gamma$ -Mn باشد. در طول فرایند آلیاژسازی فازهای تتراگونال Mn<sub>1.86</sub>Ga و g-Mn، فاز اورتورومبیک Mn<sub>3</sub>Ga و فاز مکعبی  $\gamma$ -Mn مشاهده شدند. ساختار D0<sub>22</sub> ترکیب Mn<sub>1.86</sub>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 Mn<sub>3</sub>Ga با گروه فضایی Cmca مغناطیسی [24] و فاز  $\gamma$ -Mn با گروه فضایی Fm-3m غیرمغناطیسی هستند [21-22]. در حقیقت، فاز  $\gamma$  در شرایط معمولی پایدار نیست [22]. بنابراین زمانی طولانی پس از تولید پایدار نمی‌ماند و یا به ساختارهایی از g-Mn یا  $\alpha$ -Mn تبدیل می‌شود و یا در اثر نفوذ، ترکیب‌های Mn-Ga را تولید می‌کند. در تمام مدت آسیاب کاری Mn<sub>1.86</sub>Ga و Mn<sub>3</sub>Ga با سرعتی تقریباً یکنواخت تولید

Mn<sub>3</sub>Ga 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،  $\alpha$ -Mn استفاده شد. اما پس از آسیاب کاری فازهای مکعبی  $\gamma$ -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  $\alpha$  به فاز  $\gamma$  را مهیا می‌کند. آگوچی و فریمن [21] ساختار تتراگونال مغناطیسی g-Mn را ناشی از واپیچش ساختار پادفرومغناطیس  $\gamma$ -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  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  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.

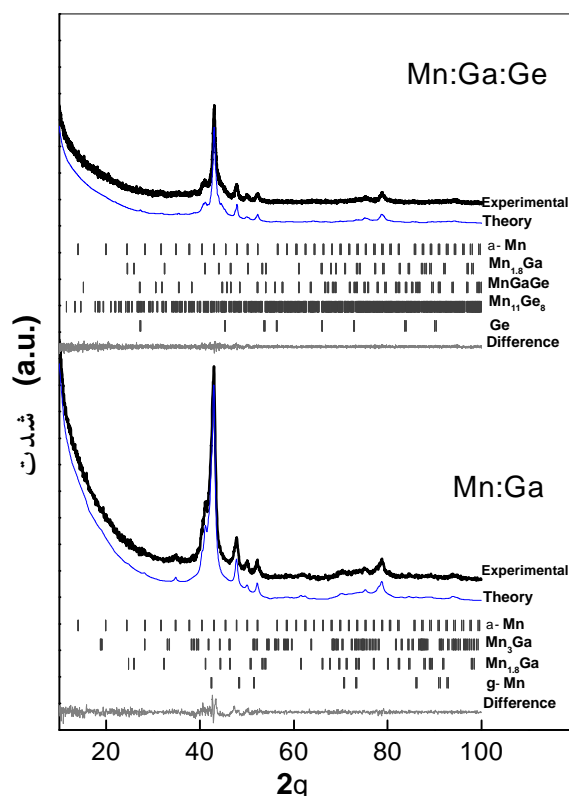
با گذشت 5 ساعت از آسیاب کاری، میزانی از Ga در نمونه مشاهده شد. پیش‌بینی می‌شود برای مصرف تمام Ga و تشکیل فازهای Mn-Ga، زمان طولانی‌تر برای آسیاب کاری لازم باشد. این میزان Ga اضافه با افزودن مقدار بیش‌تری از منگنز مصرف می‌شود. در نمونه Mn:Ga با نسبت 3:1، بعد از 5 ساعت آسیاب کاری تقریباً تمام Ga مصرف شده است. 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  $\text{D0}_{22}$  از نظم مغناطیسی بالایی برخوردار است [2, 23]. هم‌چنین گزارشی مبنی بر واپس‌چسب ساختار هگزاگونال  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  به ساختار اورتورومبیک آن در دمای 170 درجه کلون همراه با افزایش خودبه‌خودی مغناطش گزارش شده است [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 شده است. 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  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  [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  $\text{D0}_{22}$  ترکیب مغناطیسی  $\text{Mn}_{1.86}\text{Ga}$  در میان ترکیب‌های مغناطیسی Mn-Ga با ساختار  $\text{D0}_{22}$ ، مغناطش اشباع قابل توجهی دارد [2]. با توجه به تولید  $\text{Mn}_{1.86}\text{Ga}$  و  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  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 Fe<sub>2</sub>As دارد و دمای کوری آن بالاتر از دمای اتاق است [26, 27]. هم‌چنین ترکیب Mn<sub>11</sub>Ge<sub>8</sub> 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 Mn<sub>11</sub>Ge<sub>8</sub> 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 Mn<sub>11</sub>Ge<sub>8</sub> 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<sub>1.86</sub>Ga

همانطور که انتظار می‌رفت، فازهای پایداری مشابه با نمونه با نسبت 2:1 شامل فازهای Mn<sub>1.86</sub>Ga و Mn<sub>3</sub>Ga 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<sub>3</sub>Ga در نمونه‌های Mn:Ga با نسبت‌های 2:1 و 3:1 بعد از 5 ساعت آسیاب کاری مشابه است، اما مقدار میزان Mn<sub>1.86</sub>Ga تولید شده در نمونه Mn:Ga با استوکیومتری 3:1 بیش‌تر است. سرعت تولید فاز Mn<sub>1.86</sub>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 Mn<sub>3</sub>Ga، در 2 و 5 ساعت پس از آسیاب کاری کاهش می‌یابد. از نکات فوق‌چنین برمی‌آید که Mn<sub>1.86</sub>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<sub>1.86</sub>Ga با نفوذ Ga به ساختار تتراگونال g-Mn توضیح داده‌شد. بنابراین تولید ساختار Mn<sub>3</sub>Ga 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<sub>1.86</sub>Ga است و فازهای Mn<sub>11</sub>Ge<sub>8</sub> 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 0/5:0/5:3 به همراه درصد جرمی، پارامتر شبکه و اندازه بلورک‌ها که با استفاده از رابطه‌ی دبای-شرر برای قله [332] ساختار  $\alpha$ -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.

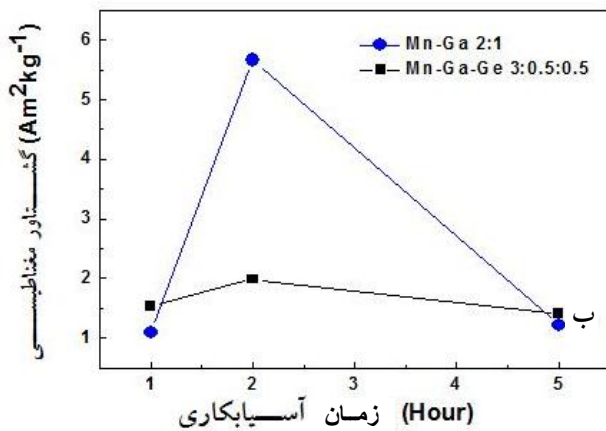
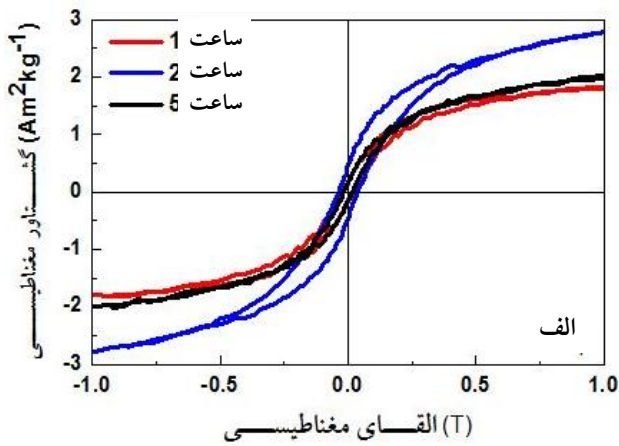
درصد جرمی	پارامتر شبکه $\text{\AA}$			گروه فضایی	فاز	نمونه
	C	B	A			
37	-	-	8,93	I-43m	$\alpha$ -Mn	
37	7,19	-	3,91	I4/mmm	$Mn_{1.86}Ga$	Mn-Ga 3:1
16	3,55	-	2,66	I4/mmm	g-Mn	5 ساعت آسیاب‌کاری
14	4,32	5,35	9,43	Cmca	$Mn_3Ga$	
36	-	-	8,92	I-43m	$\alpha$ -Mn	
20	7,20	-	3,91	I4/mmm	$Mn_{1.86}Ga$	Mn-Ga-Ge 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  $\alpha$ ، 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  $\alpha$ -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،  $\lambda$  طول موج پراش و  $\theta$  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 تبدیلی دارند و بروز خواص مغناطیسی این ترکیب‌ها ناشی از برهم کنش تبدیلی 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 تبدیلی 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 تبدیلی اتم‌های منگنز نقشی اساسی در شکل‌گیری ساختارها دارد. نکته قابل توجه دیگر این است که منگنز خالص



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

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

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

با توجه به اینکه مسیر تشکیل فاز برای نمونه های  $\text{Mn:Ga}$  با نسبت  $2:1$  و  $3:1$  مشابه است، بنابراین رفتار مغناطیسی این دو نمونه نیز مشابه خواهد بود. نتایج حاصل از VSM نمونه  $\text{Mn:Ga:Ge}$  در شکل 4 نشان داده شده است. همان طور که در شکل مشاهده می شود رفتار مغناطیسی و حلقه پسماند حاصل از VSM نمونه  $\text{Mn:Ga:Ge}$  مشابه به نمونه  $\text{Mn:Ga}$  است. تفاوت دو نمونه  $\text{Mn:Ga:Ge}$  و  $\text{Mn:Ga}$  بعد از 5 ساعت آسیاب کاری در تشکیل فاز اضافی  $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$  و جایگزین شدن فاز  $\text{MnGaGe}$  به جای فاز  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  در نمونه  $\text{Mn:Ga:Ge}$  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  $\text{MnGaGe}$  و  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  متمرکز شد.

افزایش مغناطش اشباع در ساعت دوم آسیاب کاری برای نمونه  $\text{Mn:Ga}$  به مراتب بیشتر از مقدار آن در نمونه  $\text{Mn:Ga:Ge}$  است. با توجه به این که در نمونه  $\text{Mn:Ga:Ge}$  میزان  $\text{Ga}$  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<sub>3-x</sub>Ga (0≤x≤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<sub>y</sub>Ga (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<sub>3</sub>Ga, 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<sub>10</sub>-Mn<sub>1.5</sub>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<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>", *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<sub>3</sub>Ga", *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<sub>3</sub>Ga", *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 L<sub>10</sub>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<sub>3</sub>-δGa Alloys with a D0<sub>22</sub>-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<sub>3</sub>Ga", *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.