

05,11

Кристаллическая структура и магнитные характеристики твердых растворов $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$

© Г.С. Римский¹, К.И. Янушкевич¹, Н.М. Белозорева², Д.П. Козленко², А.В. Руткаускас²

¹ Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

² Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Дубна, Россия

E-mail: grigorij.rimskij@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 сентября 2020 г.

В окончательной редакции 30 сентября 2020 г.

Принята к публикации 20 октября 2020 г.

Синтезированы твердые растворы замещения $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$ ($0.05 \leq x \leq 1.00$). Методами дифракции рентгеновских лучей и нейтронов изучена кристаллическая структура в диапазоне температур 20–300 К. При $T = 200$ К обнаружено фазовое превращение из гексагональной структуры типа Ni_2In в орторомбическую структуру (S.G. Pnma). Также исследованы магнитные свойства данных соединений в диапазоне температур 5–300 К и внешних магнитных полей до 10 Т. Обнаружено уменьшение температуры фазового превращения „магнитный порядок–магнитный беспорядок“ от 272 до 132 К при увеличении концентрации x от 5 до 30 mol.%.

Ключевые слова: интерметаллиды, фазовые переходы, нейтронография, многофункциональные материалы.

DOI: 10.21883/FTT.2021.03.50593.208

1. Введение

Сплавы на основе тройных соединений $MnNiGe$, $MnCoGe$, $MnZnSb$ вследствие наличия в широком диапазоне температур магнитных и структурных фазовых превращений, обладают свойствами и эффектами, востребованными при разработке новых устройств микроэлектроники. Среди них такие, как гигантский магнитокалорический эффект, магнитосопротивление, магнитострикция, эффект памяти формы индуцированный магнитным полем [1–7]. Подбором элементов замещения, либо легирования в тройных сплавах $MnNiGe$, $MnCoGe$ можно управлять свойствами, создавая новые состояния со спонтанной намагниченностью, формировать условия для изменений в магнитоупругих взаимодействиях [8–10]. С точки зрения фундаментальной науки сплавы и твердые растворы на основе $MnNiGe$ являются интересными модельными объектами для определения величин статических и динамических искажений кристаллической структуры, поскольку в них реализуются фазовые превращения, как первого, так и второго рода. Цель работы — синтез твердых растворов $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$, изучение особенностей кристаллической структуры, определение величин фундаментальных магнитных характеристик.

2. Синтез образцов и методы эксперимента

Поликристаллические образцы твердых растворов $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$ ($0.05 \leq x \leq 1.00$) синтезированы методом твердофазных реакций. Шихта с необходимым

соотношением порошков исходных элементов в вакуумированных кварцевых ампулах разогревалась до температуры 1323 К. Полученные спеки подвергались гомогенизирующему отжигу при 1223 К с последующей закалкой. Для проведения исследований синтезированы составы $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$ с шагом по концентрации 5 и 10 mol%. Первичная аттестация кристаллической структуры и фазового состава образцов после каждого этапа синтеза осуществлялась при комнатной температуре методом дифракции рентгеновских лучей в $Cu K\alpha$ -излучении. Кристаллическая структура твердых растворов $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$ при 20, 100, 200, 250, 265, 270, 300 К исследована методом дифракции нейтронов. Измерения выполнены на дифрактометре ДН-12 (импульсный реактор ИБР-2, ЛНФ ОИЯИ) [11]. Время получения дифракционного спектра составляло 60 min. Углы рассеяния $2\theta = 90^\circ$ и $2\theta = 45.5^\circ$, разрешение по межплоскостному расстоянию $\Delta d/d = 0.022$ и 0.018 (для $\lambda = 2 \text{ \AA}$) соответственно. Результаты нейтронного эксперимента обрабатывались методом Ритвельда с использованием программы FullProf [12].

Температурные зависимости удельной намагниченности $\sigma = f(T)$ и обратной величины магнитной восприимчивости $1/\chi = f(T)$ изучены в магнитном поле с индукцией $B = 0.86$ Тесла пондеромоторным методом [13] в диапазоне температур ~ 80 –800 К. Полевые зависимости удельной намагниченности $\sigma = f(B)$ исследованы на вибрационном магнитометре (VSM) фирмы Cryogenic Limited в магнитных полях до 10 Т при температурах 5, 77 и 300 К.

Для определения изотермического изменения энтропии в области фазовых превращений проведены измерения намагниченности в статических полях до 10 Т.

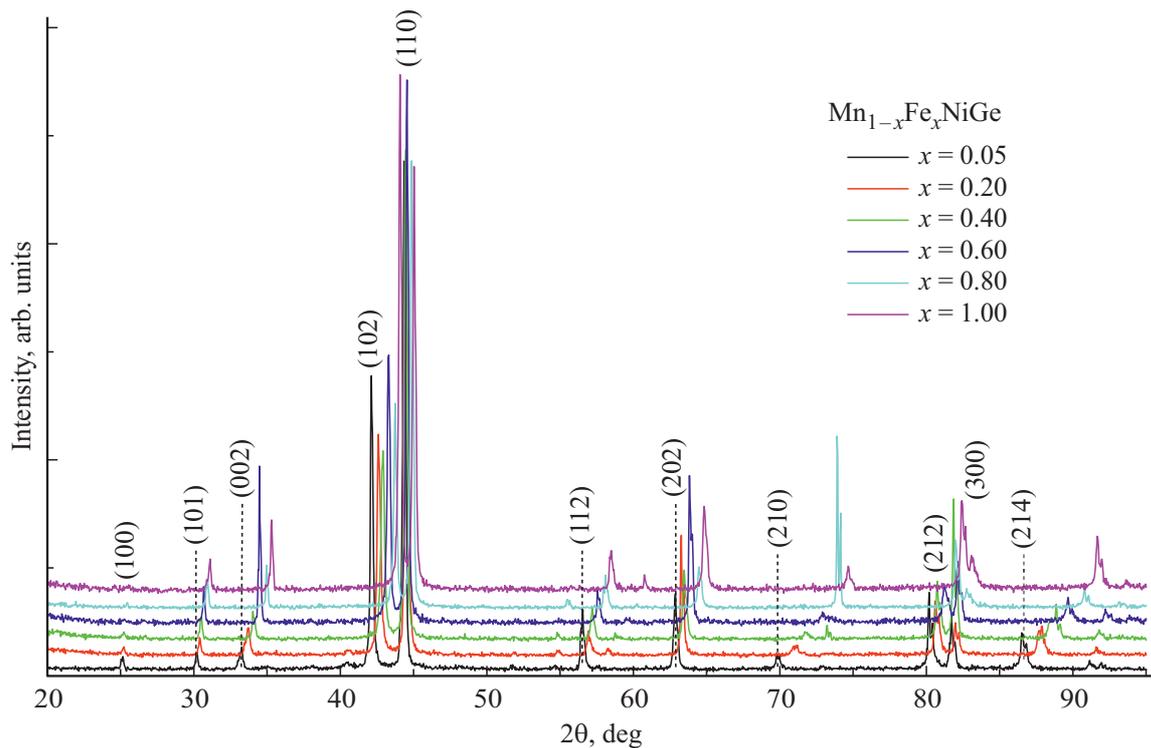


Рис. 1. Рентгенограммы порошков твердых растворов $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$, полученные после завершения синтеза.

3. Результаты эксперимента и обсуждение

3.1. Кристаллическая структура твердых растворов $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$ ($0.05 \leq x \leq 1.00$) в интервале температур 20–300 К

На рис. 1 представлены рентгенограммы порошков твердых растворов $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$ полученные при 300 К в диапазоне углов $20 \leq 2\Theta \leq 95^\circ$ после завершения всех этапов синтеза методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах.

Установлено, что при температуре 300 К образцы $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$ ($0.05 \leq x \leq 1.00$) обладают гексагональной кристаллографической структурой типа Ni_2In ($B8_2$) пространственной группы $P6_3/mmc$. Имеет место достаточно плавное изменение угловых положений дифракционных рефлексов и перераспределения их интенсивностей в интервале концентраций $0.05 \leq x \leq 1.00$, характерное для твердых растворов при катионном замещении. Концентрационные зависимости параметров a , c , их соотношения c/a и объема элементарной ячейки V твердых растворов $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$ представлены на рис. 2.

Численные значения величин, характеризующих размеры гексагональных элементарных кристаллических ячеек a и c , соотношения осей c/a , величин объемов элементарных ячеек V и рентгеновская плотность $\rho_{рен}$ порошков твердых растворов $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$ при $T \sim 300$ К, приведены в табл. 1.

Ход зависимостей $a = f(x)$, $c = f(x)$, $V = f(x)$ рис. 2 демонстрируют, что изменение параметров элементарных кристаллических ячеек при ~ 300 К с изменением концентрации x содержания Fe в синтезированных образцах согласуется с правилом Вегарда для непрерывного ряда твердых растворов. Уменьшение параметров a и c при катионном замещении, вероятнее всего, является следствием различия величин ионных радиусов двух-

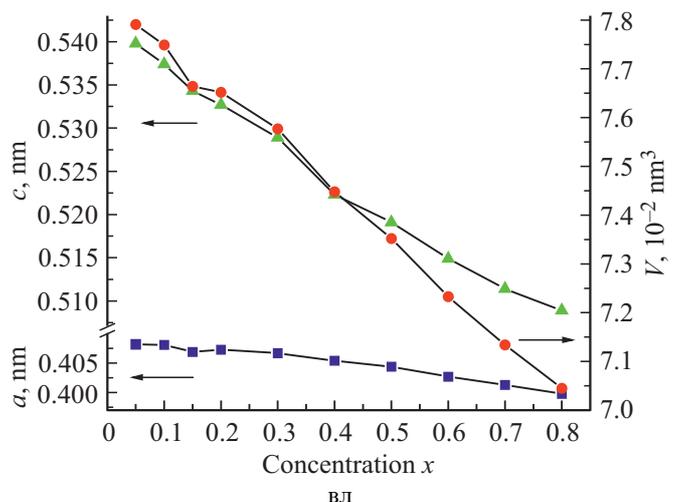


Рис. 2. Концентрационные зависимости изменения параметров $a = f(x)$, $c = f(x)$, $c/a = f(x)$, $V = f(x)$ гексагональной элементарной кристаллической ячейки твердых растворов $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$.

валентных катионов марганца (0.91–0.80) Å и железа (0.82–0.74) Å [14].

3.2. Результаты нейтронодифракционных исследований

Нейтронные спектры, полученные для твердого раствора состава $Mn_{0.95}Fe_{0.05}NiGe$ при температурах 20, 100, 200, 250, 265, 270, 300 К представлены на рис. 3 и 4. Подтверждены результаты рентгеновских исследований, что при комнатной температуре состав $Mn_{0.95}Fe_{0.05}NiGe$ обладает гексагональной структурой (пр. гр $P6_3/mmc$, тип Ni_2In), в решетке которой координаты положений Mn и Fe $2a$ (0, 0, 0), для Ni и Ge $2d$ ($1/3, 2/3, 3/4$) и $2c$ ($1/3, 2/3, 1/4$) соответственно. Установлено, что данный тип кристаллического упорядочения сохраня-

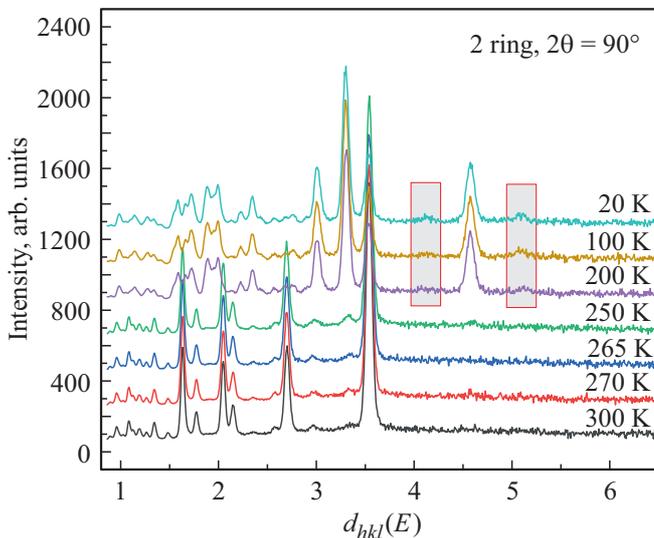


Рис. 3. Нейтронные спектры при угле рассеяния $2\theta = 45.5^\circ$.

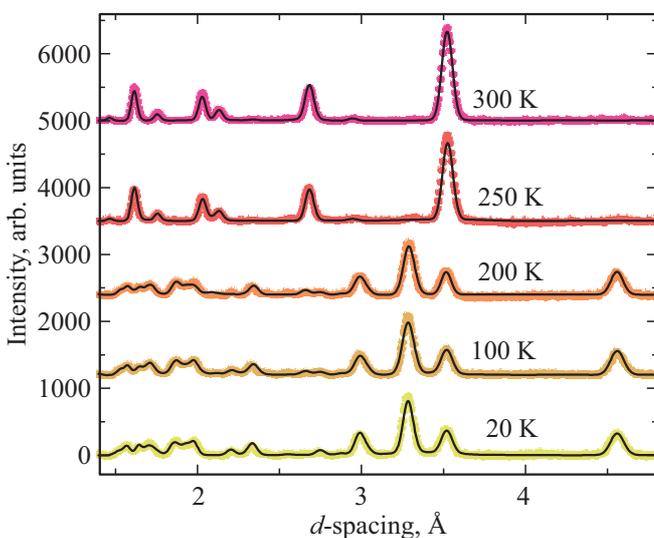


Рис. 4. Фрагменты нейтронных спектров $Mn_{0.95}Fe_{0.05}NiGe$, обработанные по методу Ритвельда.

Таблица 1. Численные значения a и c , соотношение c/a , величин объемов элементарных ячеек V и рентгеновская плотность $\rho_{\text{рент}}$ порошков $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$

x	a , nm	c , nm	c/a	V , 10^{-2} nm ³	$\rho_{\text{рент}}$, (g/sm ³)
0.05	0.408 ₁	0.539 ₁	1.32	7.78	7.95
0.10	0.407 ₈	0.536 ₂	1.31	7.72	8.01
0.15	0.407 ₆	0.533 ₇	1.31	7.68	8.06
0.20	0.407 ₁	0.530 ₉	1.30	7.62	8.12
0.25	0.407 ₂	0.529 ₇	1.30	7.61	8.14
0.30	0.406 ₅	0.527 ₄	1.30	7.55	8.21
0.40	0.407 ₄	0.525 ₇	1.29	7.56	8.22
0.50	0.407 ₄	0.521 ₉	1.28	7.50	8.27
0.60	0.406 ₅	0.519 ₅	1.28	7.43	8.35
0.70	0.406 ₃	0.516 ₄	1.27	7.38	8.41
0.80	0.403 ₉	0.512 ₉	1.27	7.25	8.57
0.90	0.404 ₁	0.510 ₅	1.26	7.22	8.60
1.00	0.402 ₅	0.508 ₅	1.26	7.13	8.71

Таблица 2. Численные значения параметров a , b , c и величин объемов элементарных ячеек V образца твердого раствора $Mn_{0.95}Fe_{0.05}NiGe$

Температура	a , nm	b , nm	c , nm	V , 10^{-2} nm ³
300	0.4075 ₂	0.4075 ₂	0.538 ₁	7.7387
270	0.4075 ₂	0.4075 ₂	0.5376 ₇	7.733
265	0.4076 ₀	0.4076 ₀	0.5373 ₃	7.7311
250	0.407 ₉	0.407 ₉	0.5381 ₄	7.731
200	0.5987 ₂	0.4730 ₈	0.7051 ₈	15.7519
100	0.5989 ₀	0.3723 ₃	0.7054 ₉	15.7316
20	0.5988 ₉	0.3721 ₇	0.7054 ₂	15.7232

ется в диапазоне температур $250 \leq T \leq 300$ К. Новых дифракционных рефлексов или вкладов в интегральную интенсивность структурных пиков не обнаружено. Этот результат нейтронного эксперимента позволяет утверждать, что в интервале температур $250 \leq T \leq 300$ К в твердом растворе $Mn_{0.95}Fe_{0.05}NiGe$ отсутствует дальний магнитный порядок.

При 200 К выявлен структурный фазовый переход (рис. 5) из гексагональной сингонии в орторомбическую структуры (пр. гр. $Pnma$).

Получено удовлетворительное совпадение расчетов с данными эксперимента. При обработке нейтронных спектров рис. 4 определены параметры элементарной ячейки при различных температурах (табл. 2). Также в

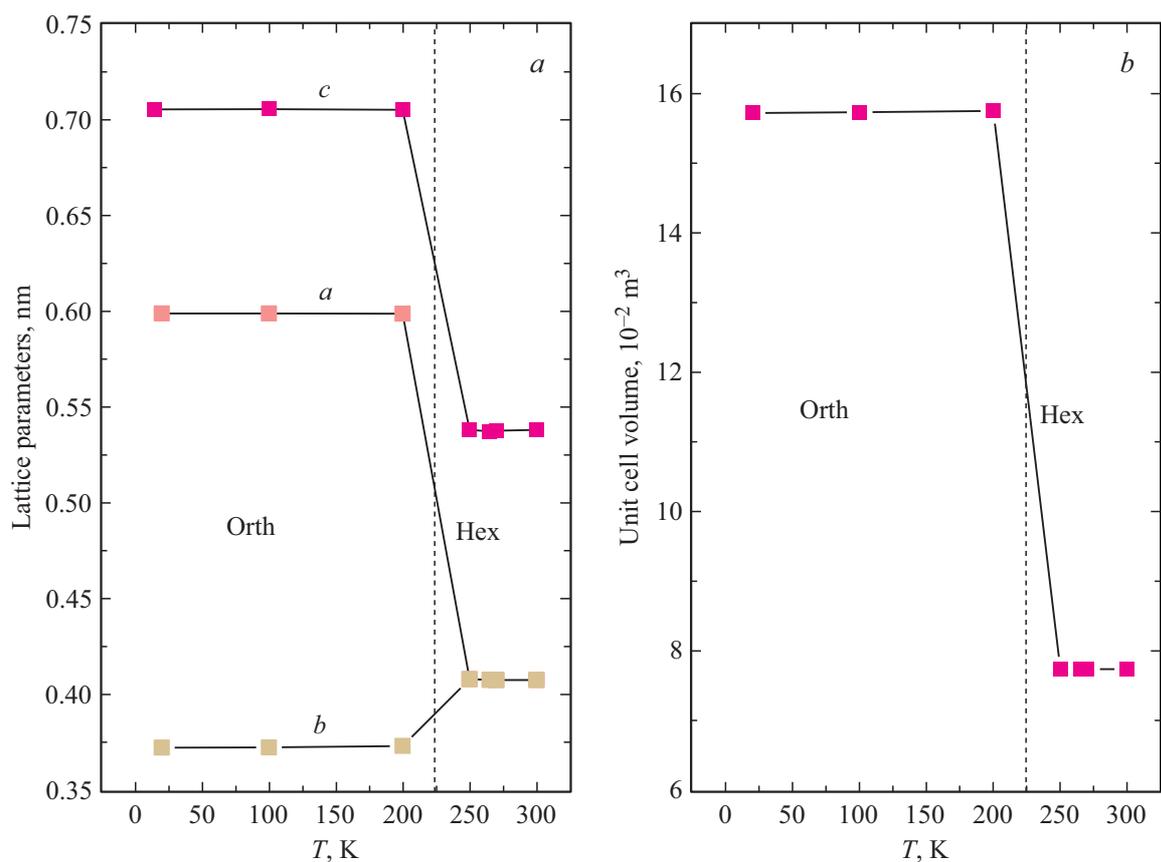


Рис. 5. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки (а) и объема (б).

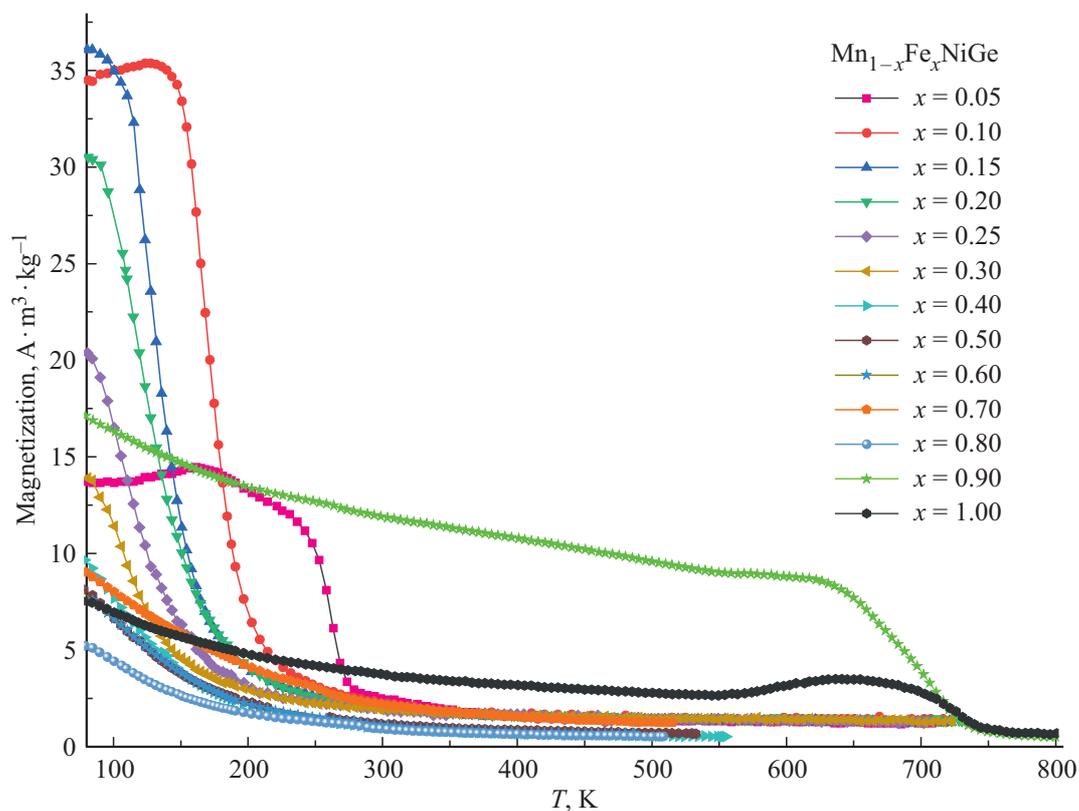


Рис. 6. Температурные зависимости удельной намагниченности образцов $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{NiGe}$ при нагреве в магнитном поле 0.86 Т.

Таблица 3. Значения удельной намагниченности при 80 К, температуры Кюри и величины средних магнитных моментов $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$

x	$\sigma_{80K}, A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$	T_C, K	μ_{80K}, μ_B
0.05	13.69	272	0.46
0.10	34.53	183	1.15
0.15	36.07	153	1.20
0.20	30.55	148	1.02
0.25	20.38	143	0.68
0.30	13.90	137	0.46
0.40	9.45	—	0.32
0.50	7.98	—	0.27
0.60	7.85	—	0.26
0.70	9.01	—	0.30
0.80	5.18	—	0.17
0.90	17.01	—	0.57
1.00	7.49	—	0.25

Таблица 4. Удельная остаточная намагниченность (σ_r) и коэрцитивная сила (B_c) образцов $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$ при температурах 5 и 77 К

x	$T = 5 K$		$T = 77 K$	
	$\sigma_r, A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$	B_c, T	$\sigma_r, A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$	B_c, T
0.05	0.61	0.033	0.37	0.019
0.10	1.62	0.031	0.65	0.013
0.15	7.52	0.026	—	—
0.20	12.04	0.047	—	—
0.25	12.84	0.075	—	—
0.30	10.35	0.16	—	—
0.40	5.45	0.12	—	—
0.50	4.25	0.113	—	—
0.60	2.23	0.022	—	—
0.70	4.12	0.12	—	—
0.80	0.57	0.007	—	—
0.90	3.41	0.028	—	—
1.00	4.35	0.45	—	—

области температур ниже 200 К наблюдалось появление слабых пиков при $d \sim 4$ и 5 \AA (рис. 3), которые могут указывать на формирование антиферромагнитных кластеров в слабоферромагнитной матрице основной фазы.

Главный результат нейтронного эксперимента — обнаружение при 200 К структурного фазового превращения от гексагональной сингонии к орторомбической в твердом растворе состава $Mn_{0.95}Fe_{0.05}NiGe$.

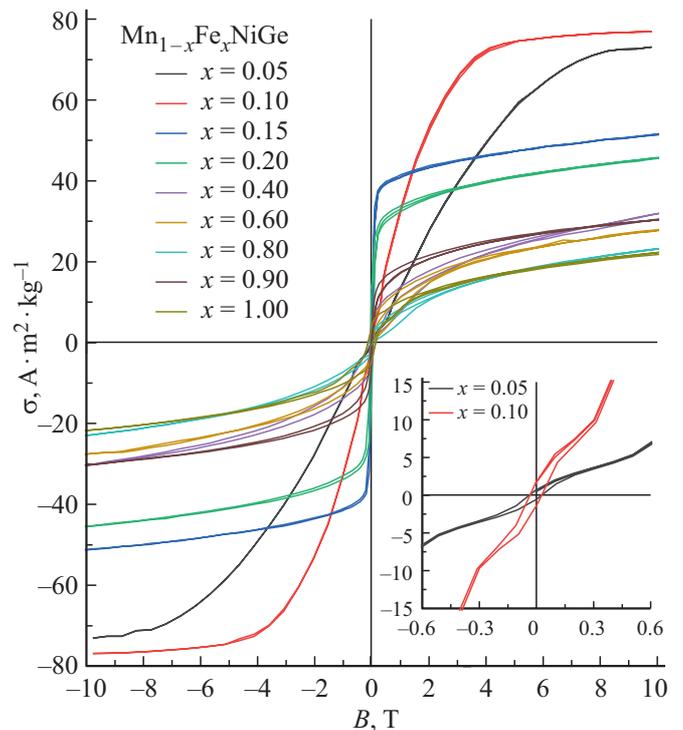
3.3. Магнитные характеристики твердых растворов $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$

Температурные зависимости удельной намагниченности представлены на рис. 6.

Катионное замещение в системе $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$ уже при 10% замещения марганца на железо приводит к деградации антиферромагнитного упорядочения. Зависимости $\sigma = f(T)$ некоторых составов указывают на сохранение значительной доли антиферромагнитной составляющей при температурах $T < 150$ К. При концентрациях $x > 0.10$ твердые растворы проявляют наличие некомпенсированного магнитного момента с удельной намагниченностью от ~ 8.0 до $\sim 36 A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ при $T = 80$ К. В табл. 3 приведены значения магнитных моментов твердых растворов, рассчитанные из величин удельных намагниченностей при 80 К, с использованием соотношения (1):

$$\mu = \frac{\sigma M}{N_A} \mu_B, \quad (1)$$

где σ — значение удельной намагниченности при температуре T , M — молярная масса, μ_B — величина магнетон Бора, N_A — постоянная Авогадро. Величины температур фазового превращения „магнитный порядок–магнитный беспорядок“ в твердых растворах

**Рис. 7.** Полевые зависимости удельной намагниченности образцов $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$ при температурах 5 К.

системы $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$ определены с использованием зависимости квадрата удельной намагниченности $\sigma^2 = f(T)$.

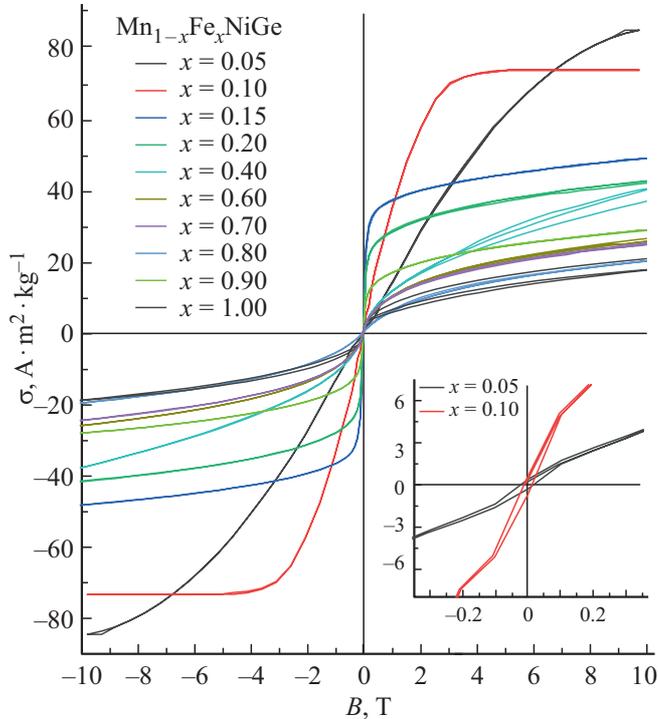


Рис. 8. Полевые зависимости удельной намагниченности образцов $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$ от величины индукции магнитного поля $\sigma(B)$ при температурах 77 К.

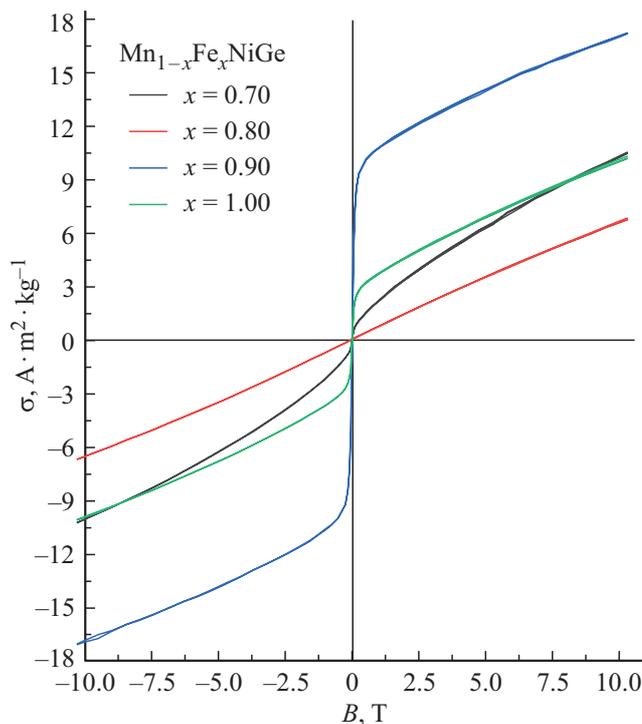


Рис. 9. Полевые зависимости $\sigma(B)$ удельной намагниченности $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$ ($0.80 \leq x \leq 1.00$) при температурах 300 К.

На рис. 7, 8 и 9 приведены полевые зависимости удельной намагниченности твердых растворов $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$ в интервале концентраций $0.05 \leq x \leq 0.80$ при температурах 5, 77 и 300 К соответственно.

Определены удельная остаточная намагниченность (σ_r) и коэрцитивная сила. Полученные значения системы $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$ при 5 и 77 К приведены в табл. 4.

Результат эксперимента, демонстрирующий что при температурах 5 и 77 К намагниченность не выходит на насыщение в магнитном поле с индукцией $B = 10$ Т, за исключением твердого раствора с концентрацией $x = 10\%$, что позволяет говорить о большой вероятности кластерной природе магнетизма в твердых растворах $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$. При температуре 5 К в образцах наблюдается индуцированный полем метамагнитный фазовый переход в первичной ветви.

4. Заключение

Методом реакций в твердой фазе синтезированы составы $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$ в интервале концентраций $0.05 \leq x \leq 1.00$. Рентгеноструктурные исследования показали, что образцы однофазны при комнатной температуре. Установлено, что увеличение концентрации железа в твердых растворах приводит к уменьшению размеров элементарной кристаллической ячейки. Выявлено, что температура фазового превращения „магнитный порядок—магнитный беспорядок“ исследованных образцов уменьшается при увеличении концентрации x замещения ионов Mn на Fe от 272 К для $Mn_{0.95}Fe_{0.05}NiGe$ до 132 К для твердого раствора $Mn_{0.70}Fe_{0.30}NiGe$.

В твердом растворе состава $Mn_{0.95}Fe_{0.05}NiGe$ при ~ 200 К обнаружен структурный фазовый переход из гексагональной сингонии в орторомбическую. Результаты эксперимента позволяют сделать вывод о кластерной природе наличия удельной намагниченности в твердых растворах $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$.

Конфликт интересов

У авторов статьи нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C.-H. Zhang, D.-H. Wang, J. Chen, T.-Z. Wang, G.-X. Xie, C. Zhu. *Chin. Phys. B* **20**, 9, 097501 (2011).
- [2] G. Daniel-Perez, J.L.S. Llamazares, A. Quintana-Nedelcos, P. Alvarez-Alonso, R. Varga, V. Chernenko. *J. Appl. Phys.* **115**, 17, 17A920 (2014).
- [3] I. Dincer, E. Yuzuak, G. Durak, Y. Elerman. *J. Alloys Comp.* **588**, 332 (2014).
- [4] R.R. Wu, L.F. Bao, F.X. Hu, J. Wang, X.Q. Zheng, Y. Liu, J.R. Sun, B.G. Shen. *J. Appl. Phys.* **115**, 17, 17A911 (2014).
- [5] C.L. Zhang, J. Chen, T.Z. Wang, G.X. Xie, C. Zhu, D.H. Wang. *Solid State Commun.* **151**, 19, 1359 (2011).
- [6] T. Samanta, I. Dubenko, A. Quetz, S. Temple, S. Stadler, N. Ali. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 5, 052404 (2012).

- [7] S.C. Ma, D. Hou, C.W. Shih, J.F. Wang, Y.I. Lee, W.C. Chang. *J. Alloys Comp.* **610**, 15 (2014).
- [8] E. Liu, W. Wang, L. Feng, W. Zhu, G. Li. *Nature Commun.* **3**, 873 (2012).
- [9] A. Barcza, Z. Gercsi, H. Michor, K. Suzuki, W. Kockelmann, K.S. Knight, K.G. Sandeman. *Phys. Rev. B* **87**, 6, 064410 (2013).
- [10] E.K. Liu, H.G. Zhang, G.Z. Xu, X.M. Zhang, R.S. Ma, W.H. Wang. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 122405 (2013).
- [11] V.L. Aksenov, A.M. Balagurov, V.P. Glazkov, D.P. Kozlenko, I.V. Naumov, B.N. Savenko, D.V. Sheptyakov, V.A. Somenkov, A.P. Bulkin, V.A. Kudryashev, V.A. Trounov. *Physica B* **265**, 258 (1999).
- [12] J. Rodríguez-Carvajal. *Physica B* **192**, 55 (1993).
- [13] В.И. Чечерников. *Магнитные измерения*. Изд-во МГУ. М. (1969). 386 с.
- [14] Т. Пенкаля. *Очерки кристаллохимии*. Изд-во „Химия“, Л. (1974). 496 с.

Редактор Д.В. Жуманов