

УДК 537.622:537.638.5

Т. М. ТКАЧЕНКО, В. С. ГОНЧАРОВ

**МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВОВ
 $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ($0,10 \leq x \leq 0,25$)**

Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению

(Поступила в редакцию 05.11.2014)

Введение. Материалы с общей формулой $(A_y B_{1-y})_{2+\delta} C_{1-x} D_x$ (где A – Mn или Co, B – Fe или Cr; C и D – из группы элементов P, As, V, Se, Ge, Si и Sb; $0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1$; $-0,1 \leq \delta \leq +0,1$) имеют хорошие магнитокалорические характеристики [1] и являются перспективными в практическом использовании в качестве рабочих тел твердотельных магнитных рефрижераторов. В последнее время получен ряд новых материалов подобного типа, содержащих никель. К их числу относятся и четырехкомпонентные твердые растворы MnNiFe:Ge [2–4]. Ранее были получены и исследованы структурные и магнитные свойства тройных сплавов MnFeGe и MnNiGe [5–8]. В работе [5] показано, что во всем температурном диапазоне MnFeGe кристаллизуется в гексагональную структуру типа Ni_2In . По данным нейтронографических исследований порошка $\text{Fe}_{1,0}\text{Mn}_{0,95}\text{Ge}$ магнитные моменты атомов Mn при температурах ниже 240 К упорядочены антиферромагнитно, тогда как моменты атомов Fe упорядочены ферромагнитно [6]. Тройной сплав состава MnNiGe при комнатной температуре имеет орторомбическую структуру типа TiNiSi (пространственная группа $Pnma$) [7, 8]. Ниже температуры Нееля ($T_N = 346$ К) это спиральный антиферромагнетик (AFM). При температуре порядка 470 К сплав претерпевает кристаллографический переход от низкотемпературной орторомбической структурной фазы типа TiNiSi к высокотемпературной структурной фазе типа Ni_2In . Показано также [7], что при замещении марганца или никеля железом в MnNiGe уже при комнатной температуре сплав имеет структуру Ni_2In , а не TiNiSi , т. е. температура структурного перехода значительно снижается. Однако свойства четырехкомпонентной системы MnNiFeGe в зависимости от содержания компонент и способа получения сплава практически не изучены.

Целью данной работы является исследование магнитных характеристик системы твердых растворов $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ в области составов $0,10 \leq x \leq 0,25$, а также выяснение характера изменения этих характеристик при варьировании состава и способов термообработки.

1. Методика эксперимента. Образцы $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ четырех различных составов ($x = 0,10$; $0,15$; $0,20$ и $0,25$) получены из расплава гомогенных смесей порошков чистотой не ниже 99,99 % в атмосфере аргона с последующей закалкой на колесо, вращающееся с линейной скоростью $20 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$. Часть полученных образцов каждого состава после закалки подвергали отжигу при температуре $T = 1120$ К в течение 6 ч.

Рентгенографический фазовый анализ порошков полученных образцов, выполненный в CuK_α -излучении, показал, что все полученные твердые растворы $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ в области составов $0,10 \leq x \leq 0,25$ кристаллизовались в гексагональную структуру типа Ni_2In (пространственная группа $P6_3/mmc$).

Измерения удельных намагниченностей твердых растворов $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ($0,10 \leq x \leq 0,25$) проведены методом Фарадея в поле 0,86 Тл и интервале температур $77 \leq T \leq 500$ К. Температуры Кюри твердых растворов определены экстраполяцией линейной части кривой температурной зависимости квадрата удельной намагниченности к оси температур.

2. Результаты и их обсуждение. По характеру температурной зависимости удельной намагниченности образцы всех изученных составов $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ($0,10 \leq x \leq 0,25$) относятся к ферромагнетикам (рис. 1). Переходов типа антиферромагнетик–ферромагнетик не обнаружено, также как и какой-либо значительной зависимости магнитных свойств от способа термообработки сплавов. Величины удельных намагниченностей и температур Кюри образцов одинакового состава, но полученных с помощью различных термообработок – закалкой и закалкой с отжигом, отличаются незначительно (таблица). Величины удельных намагниченностей закаленных образцов не более чем на 2 emu/g выше, чем образцов того же состава, но с дополнительным отжигом, а температуры Кюри соответственно выше не более чем на 2 К.

Магнитные характеристики твердых растворов $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ($0,10 \leq x \leq 0,25$)

№	Состав	Способ обработки	T_C , К	σ , emu/g
1	$\text{MnNi}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Ge}$	Закалка на колесо	234	67,6
2	$\text{MnNi}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{Ge}$	Закалка на колесо	232	63,7
3	$\text{MnNi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{Ge}$	Закалка на колесо	220	62,9
4	$\text{MnNi}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{Ge}$	Закалка на колесо	218	56,7
5	$\text{MnNi}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Ge}$	Закалка + отжиг	232	65,2
6	$\text{MnNi}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{Ge}$	Закалка + отжиг	230	66,0
7	$\text{MnNi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{Ge}$	Закалка + отжиг	219	59,6
8	$\text{MnNi}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{Ge}$	Закалка + отжиг	295	10,9

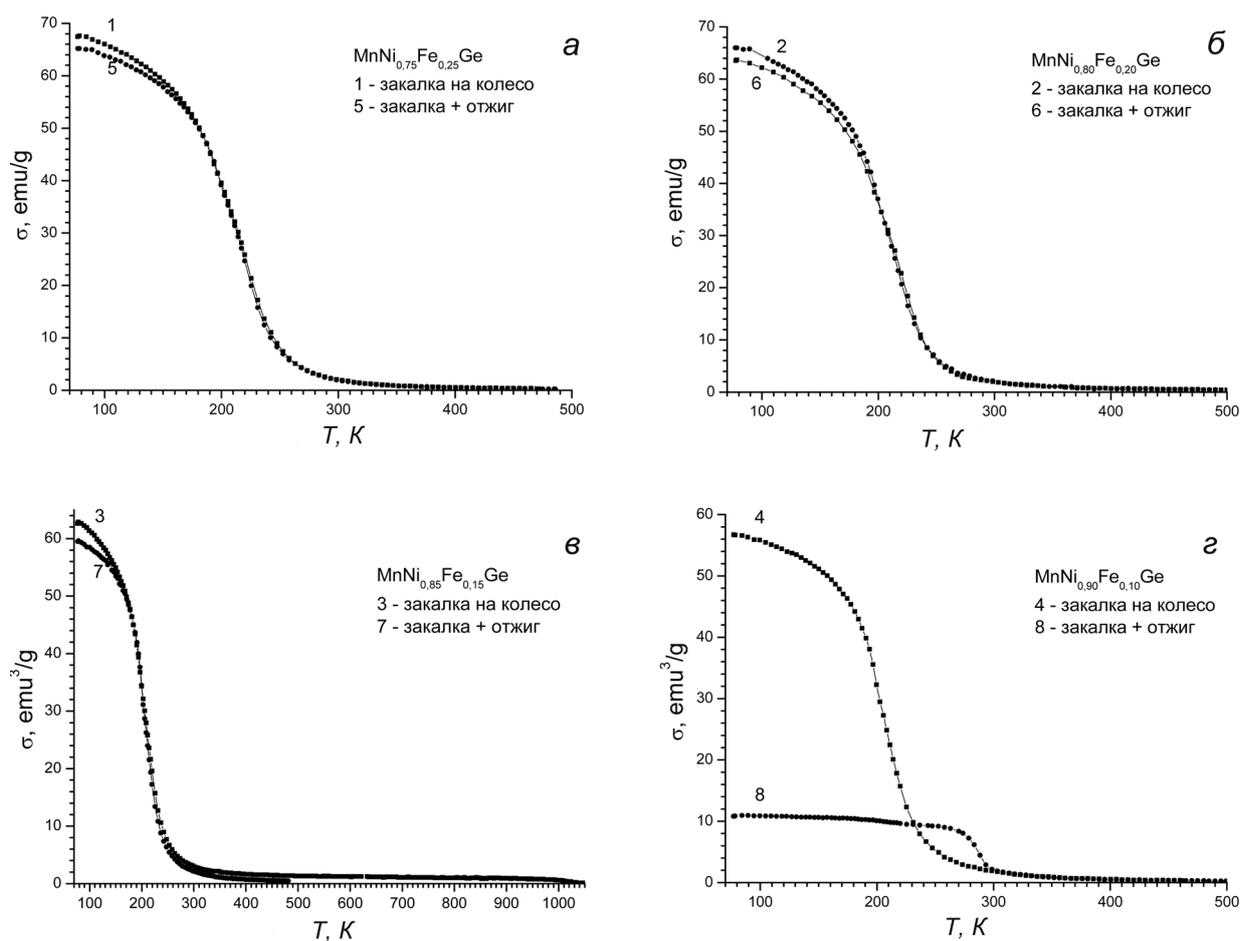


Рис. 1. Зависимости от температуры удельной намагниченности сплавов $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ с различной термообработкой и составами: а – $x = 0,25$; б – $x = 0,2$; в – $x = 0,15$; г – $x = 0,10$

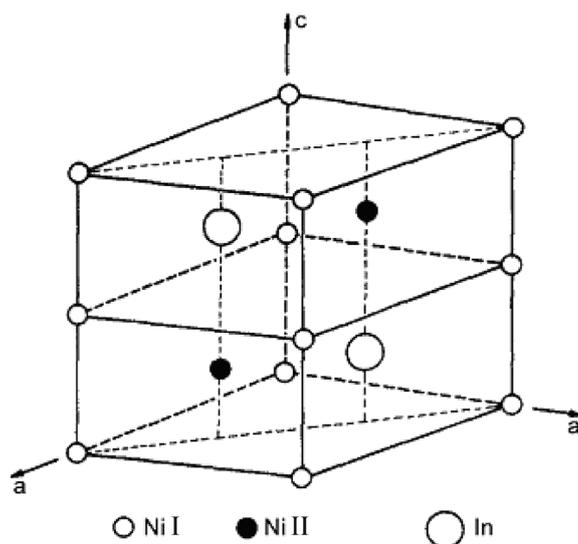


Рис. 2. Элементарная ячейка структуры типа Ni_2In

Небольшое различие в величинах намагниченностей закаленных и отожженных сплавов одного состава может быть связано с особенностями структуры типа Ni_2In , модель элементарной ячейки которой показана на рис. 2. Гексагонально плотноупакованные атомы металлоида (в нашем случае – германия) образуют каркас, в котором имеются поры двух сортов, занимаемые атомами металла: $2a$ – октаэдрические (Me I) и $2d$ – тригонально-бипирамидальные (Me II). В двух этих типах структурно-неэквивалентных пор в нашем случае могут располагаться атомы металлов трех сортов: марганца, никеля и железа. Свойства полученного сплава в целом зависят от того, каким образом распределяются эти металлические атомы по позициям. Структурам этого типа присуща высокая дефектность, особенно в условиях получения сплава закалкой. В известных трехкомпонентных растворах с двумя сортами атомов металла ($MnFeGe$ и $MnNiGe$) общепринято [5, 8], что атомы марганца локализуются в позициях Me I, а атомы никеля (или железа) занимают только позиции Me II. Однако [5] для $MnFeGe$ со структурой типа Ni_2In допускают возможность до 17 ат.% взаимного «смешивания» атомов по подрешеткам Me I и Me II. В случае трех сортов атомов металла картина их распределения по позициям может быть еще более сложной.

По атомной массе, строению внешней электронной оболочки и прочим характеристикам железо гораздо ближе к марганцу, чем к никелю, т. е. замещение атомами железа атомов марганца выглядит предпочтительнее замещения атомов никеля. Закалка ведет к высокой дефектности твердых растворов $MnNi_{1-x}Fe_xGe$, в обеих металлических подрешетках фиксируется некоторое количество вакантных структурных позиций. Отжиг приводит к регуляризации сплава, т. е. пустоты в октаэдрической подрешетке структуры (Me I) заполняются атомами металла. Поскольку никеля в расчетной формуле $MnNi_{1-x}Fe_xGe$ меньше, чем в совокупности марганца и железа, то атомы Mn и Fe, при полностью заполненной подрешетке Me I, частично переходят в подрешетку Me II. Из литературы известно [2, 5], что в $MnNiGe$ на атомах никеля в подрешетке Me II магнитный момент не локализуется. Таким образом, небольшое количество магнитных атомов железа и марганца, перейдя в подрешетку Me II, возможно, также перестает участвовать в магнитном взаимодействии, тем самым несколько снижая общую намагниченность сплава.

Однако если рассматривать влияние роста концентрации железа на намагниченность сплава при одинаковом способе термообработки, например сравнить только закаленные образцы, то оказывается, что рост x ведет к росту намагниченности твердого раствора в целом. Иными словами, железо постоянно замещает марганец и в позициях Me I. При этом магнитный момент, локализованный на каждом атоме железа, больше магнитного момента, локализованного на атоме марганца, что и ведет к росту намагниченности сплава в целом.

Единственный состав, для которого наблюдается значительное расхождение температурных кривых намагниченностей при различной термообработке образцов, – это состав $MnNi_{0,9}Fe_{0,1}Ge$

с содержанием 10 ат.% железа. В результате дополнительного отжига удельная намагниченность образца этого состава существенно снижается (от ~56 до ~10 emu/g), при этом температура магнитного фазового перехода T_C растет от 218 К в закаленном до 295 К в отожженном образцах.

Заключение. Показано, что образцы $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ($0,10 \leq x \leq 0,25$) всех изученных составов при комнатной температуре относятся к ферромагнетикам со структурой типа Ni_2In . При увеличении содержания железа от $x = 0,10$ до $x < 0,20$ идет процесс статистического замещения марганца в обоих типах структурных позиций Me I и Me II. При $x \geq 0,20$, когда весь марганец в позициях Me II замещен, железо замещает марганец только в позициях Me I. Никель находится лишь в позициях Me II и железом не замещается.

В завершение следует отметить, что работа находится в стадии продолжения, в частности, предполагается проведение нейтронографических исследований, являющихся прямым методом определения как кристаллической, так и магнитной структур.

Авторы выражают благодарность зав. отделом Донецкого физико-технического института В. И. Валькову за предоставленные образцы.

Литература

1. Brück E. H., Tegusi O., Boer F. R. Material for magnetic refrigeration preparation and application. US Patent. 2004. 7069729 B2.
2. Liu E., Wang W., Feng L. et al. // Nat. Commun. 2012. Vol. 3. P. 873.
3. Chen L., Hu F. X., Wang J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 101. P. 012401.
4. Ma S. C., Xuan H. C., Zhang C. L. et al. // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 97. P. 052506.
5. Szytula A., Pqdziwiatr A. T., Tomkowicz Z. et al. // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 1981. Vol. 25. P. 176–186.
6. Murthy M. R. L. N., Natera M. G., Begum R. J. et al. // Proc. Nucl. Phys. and Solid State Physics: Symp. Bombay, 1972. P. 513.
7. Zhang C. L., Wang D. H., Chen J. et al. // Chin. Phys. B. 2011. Vol. 20. P. 097501-1–097501-4.
8. Zhang C. L., Wang D. H., Cao Q. Q. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. Vol. 43. P. 205003.

T. M. TKACHENKA, V. S. GONCHAROV

MAGNETIC CHARACTERISTICS OF $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ($0.10 \leq x \leq 0.25$) ALLOYS

Summary

Magnetic characteristics of $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ alloys are studied in the concentration region $0.10 \leq x \leq 0.25$. It is shown that all samples under study are ferromagnetics at room temperature and have the Ni_2In -type of the crystal structure. At $x < 0.20$, Fe atoms statistically substitute Mn atoms in Me I and Me II positions of $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$. At $x \geq 0.20$, Fe atoms replace only Mn in Me I positions and do not replace Ni in Me II positions.