

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА  $MnNi_{1-x}Fe_xGe$  В ОБЛАСТИ СОСТАВОВ  $0.10 \leq x \leq 0.25$**

<sup>1</sup>Вальков В.И., <sup>1</sup>Головчан А.В., <sup>2</sup>Митюк В.И., <sup>3</sup>Ткаченко Т.М.

<sup>1</sup>ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк, Украина

<sup>2</sup>ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», г. Минск, Беларусь.

<sup>3</sup>БГАТУ, г. Минск, Беларусь.

Известно, что в полугейслеровых сплавах  $MnNi_{1-x}Fe_xGe$  имеют место магнитокалорические и магнитострикционные эффекты, природа которых кроется в многообразии магнитных фаз, структурных и магнитоструктурных фазовых переходов [1-4]. Однако электронная структура четырехкомпонентной системы  $MnNiFeGe$  в зависимости от содержания и распределения 3d компонент, заполнения 3d зон  $MnNi_{1-x}Fe_xGe$  мало изучена.

В работе проведено исследование структуры, магнитных и мессбауэровских свойств системы твердых растворов  $MnNi_{1-x}Fe_xGe$  в области составов  $0.10 \leq x \leq 0.25$  с целью получения информации, полезной для выяснения механизмов формирования магнитоструктурных фаз и их роли в возникновении гигантской магнитострикции.

Образцы  $MnNi_{1-x}Fe_xGe$ ,  $x=0.10$ ;  $0.15$ ;  $0.20$  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 затем отжигали при температуре  $T=850^\circ\text{C}$  в течение 6 часов.

Рентгенографический фазовый анализ показал, что все полученные твердые растворы кристаллизовались в гексагональную структуру типа  $Ni_2In$ . Измерения удельных намагниченностей твердых растворов  $MnNi_{1-x}Fe_xGe$ ,  $0.10 \leq x \leq 0.25$ , проведены по методу Фарадея в поле  $0.86 \text{ Тл}$  и интервале температур  $77\text{K} \leq T \leq 500\text{K}$ , температуры Кюри определены экстраполяцией линейной части кривой температурной зависимости квадрата удельной намагниченности к оси температур. Мессбауэровские исследования проведены в геометрии прохождения, режиме постоянных ускорений и с использованием источника резонансного излучения  $^{57}\text{Fe}/\text{Rh}$ , ширина линии которого  $0.11 \text{ мм/с}$ . Температуры поглотителя -  $77\text{K}$  и  $293\text{K}$ , полученные спектры представлены на рисунке 1.

По характеру температурной зависимости удельной намагниченности, образцы всех изученных составов  $MnNi_{1-x}Fe_xGe$ ,  $0.10 \leq x \leq 0.25$ , относятся к ферромагнетикам. Переходов типа антиферромагнетик–ферромагнетик не обнаружено, какой–либо значительной зависимости магнитных свойств от способа термообработки сплавов также не выявлено. Данные мессбауэровских измерений помогают уточнить картину распределения атомов металлов по подрешеткам. При  $T=293\text{K}$  твердые растворы магнитных свойств не имеют, их спектры представляют собой квадрупольно расщепленные линии. Каждый мессбауэровский спектр описывается двумя подспектрами в виде квадрупольных дублетов, каждый дублет соответствует атомам железа в одной из двух возможных кристаллографических позиций –  $\text{MeI}$  или  $\text{MeII}$ . По соотношению интегральных интенсивностей соответствующих подспектров, то есть по относительному вкладу площадей подспектров в общий спектр можно оценить соотношение количества атомов железа в двух металлических подрешетках. Совокупность полученных магнитометрических и мессбауэровских данных свидетельствует о том, что в  $MnNi_{1-x}Fe_xGe$ , при содержании железа  $x=0.10 \div 0.15$  атомы железа статистически распределены по обеим структурным подрешеткам  $\text{MeI}$  и  $\text{MeII}$ . С ростом содержания железа  $x > 0.15$  в подрешетке  $\text{MeII}$  содержание железа остается практически постоянным, а железо сверх этой концентрации замещает только марганец в позициях  $\text{MeI}$ .

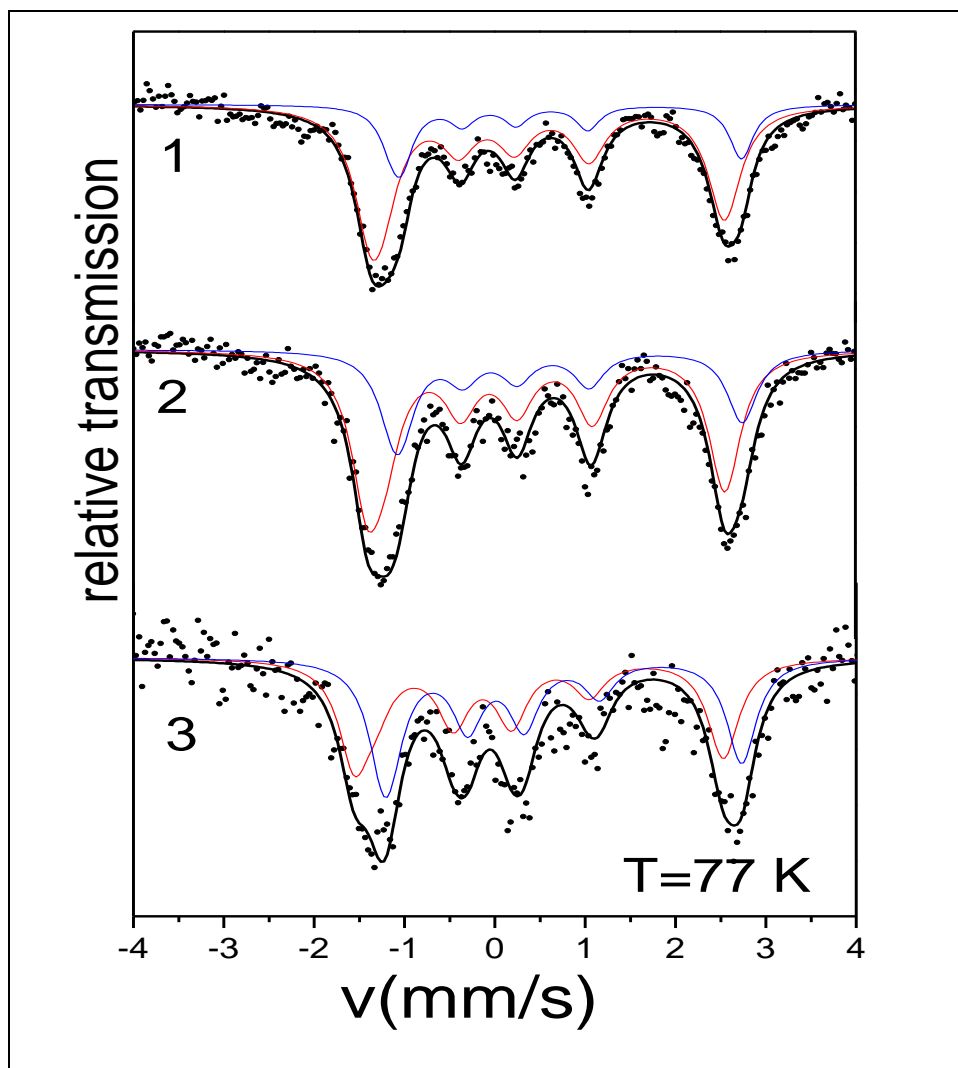


Рисунок 1 –Мессбауэровские спектры образцов  $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ , снятые при температуре жидкого азота:  
 1 –  $\text{MnNi}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Ge}$ (quenched+annealed)  
 2 –  $\text{MnNi}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Ge}$  (quenched),  
 3 –  $\text{MnNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{Ge}$ (quenched),

Мессбауэровские спектры твердых растворов при температуре жидкого азота представляют собой магнитно-расщепленные линии, что соответствует магнитному состоянию растворов. Спектры обсчитывались в модели двух секстетов с близкими величинами сверхтонких магнитных полей, в спектре каждого состава поля различаются не более, чем на 0.5 Тл. При обсчете исходили из предположения, что атомы железа, находящиеся в двух различных структурных неэквивалентных позициях орторомбической структуры, которой характеризуется  $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$  при  $T=77\text{K}$ , дают соответствующие подспектры в общий спектр. Ширина линий в шестерках превышает естественную ширину, что можно объяснить неидеальностью кристаллической структуры образца. В результате градиент электрического поля ориентирован относительно направления намагниченности не единственным образом, что и ведет к уширению линии в секстетях. Различия в термообработке образца одного состава слабо влияют на величины сверхтонких полей на ядрах Fe (показано на примере образца состава  $\text{MnNi}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Ge}$ ).

На примере образца состава  $\text{MnNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{Ge}$  при комнатной температуре (в немагнитной гексагональной фазе) был проведен расчет разности энергий  $\Delta E_{\text{NM,hex}}$  различных вариантов замещения атомами железа атомов марганца либо никеля. Согласно результатам расчетов железо практически равновероятно распределено по позициям Ni и Mn.

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{NM,hex}} &= E[(\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_{2a}(\text{Ni}_{0.85}\text{Fe}_{0.14}\text{Mn}_{0.01})_{2c}\text{Ge}] - \\ & E[(\text{Mn}_{0.86}\text{Fe}_{0.14})_{2a}(\text{Ni}_{0.85}\text{Fe}_{0.01}\text{Mn}_{0.14})_{2c}\text{Ge}] = \\ & = -132 \text{ K/f.u. (Kelvin per formula unit)}. \end{aligned}$$

В то же время, расчет разности энергий подтверждается экспериментальными данными. Отношение площадей двух пиков в составе мессбауэровского спектра образца  $\text{MnNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{Ge}$  составляет  $C_2/C_1 = 0.521/0.479 = 1.09$ . Это неравновесное распределение, поэтому при отжиге образца происходит перераспределение атомов железа по кристаллоструктурным позициям. В отожженном образце соотношение площадей пиков становится  $C_2/C_1 = 0.397/0.603 = 0.66$ .

Разность энергий между этими конфигурациями атомов в гексагональном ферромагнитном состоянии возрастает до  $\Delta E_{\text{FM,hex}} = -623 \text{ K/f.u.}$ , и в орторомбической фазе – до  $\Delta E_{\text{FM,orth}} = -846 \text{ K/f.u.}$  Поэтому закалка может заморозить «неравновесное» распределение атомов железа Fe по подрешеткам Ni и Mn, а также заморозить и часть «неравновесности» в орторомбической фазе. Сравнение рассчитанных сверхтонких магнитных полей с экспериментальными значениями (12.7 и 12.3 Тл) показывает, что наилучшее согласие с экспериментальными данными наблюдается, когда атомы железа находятся в подрешетке Mn в орторомбической ферромагнитной фазе. В этом случае  $H_{\text{hf},2a}^{\text{VWN}} = 13.5 \text{ Тл}$  и  $H_{\text{hf},2c}^{\text{VWN}} = 20.5 \text{ Тл}$ .

Сплавы  $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ,  $0.10 \leq x \leq 0.25$  при  $T=290\text{K}$  являются однофазными твердыми растворами с гексагональной структурой типа  $\text{Ni}_2\text{In}$ . В области температур от 70K до температур магнитного фазового перехода  $T_C$  (незначительно ниже комнатной) изученные сплавы представляют собой ферромагнетики. Магнитные характеристики закаленных и отожженных  $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$  при  $0.10 < x \leq 0.25$  от характера термообработки практически не зависят.

В твердых растворах  $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ,  $0.10 \leq x \leq 0.15$ , при  $x \sim 0.10-0.15$  железо статистически распределяется по двум типам структурно неэквивалентных позиций MeI и MeII. При наращивании содержания  $x > 0.15$ , железо замещает марганец в позициях MeI. Никель в позициях MeII железом не замещается.

#### **Список литературы:**

1. Ekkehard Hubertus Brück, Ojiyed Tegusi, Frank Roelof De Boer. Material for magnetic refrigeration preparation and application. US Patent 7069729 B2 (2004)
2. E. Liu, W. Wang, L. Feng et al. *Nature Communications*, 3 (2012) 873. DOI: 10.1038/ncomms1868
3. L. Chen, F.X. Hu, J. Wang, et al. *Appl. Phys. Lett.* 101, 012401 (2012); <http://dx.doi.org/10.1063/1.4732525>. [4]. S. C. Ma, H. C. Xuan, C. L. Zhang et al. *Appl. Phys. Lett.* 97, 052506 (2010); <http://dx.doi.org/10.1063/1.3476351>
4. S. C. Ma, H. C. Xuan, C. L. Zhang et al. *Appl. Phys. Lett.* 97, 052506 (2010); <http://dx.doi.org/10.1063/1.3476351>