

Структура и свойства $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ($0.10 \leq x \leq 0.25$)© М. Budzynski¹, В.И. Вальков², А.В. Головчан², В.И. Митюк³, Z. Surowiec¹, Т.М. Ткаченко³¹ Институт физики, Университет М. Кюри-Склодовской, Люблин, Польша² Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Донецк, Украина³ НПЦ НАН Белоруссии по материаловедению, Минск, Белоруссия

E-mail: mitsiuk@physics.by

(Поступила в Редакцию 25 мая 2015 г.)

Исследованы магнитные и структурные характеристики твердых растворов $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ($0.10 \leq x \leq 0.25$). При $T = 290$ К растворы имеют гексагональную структуру типа Ni_2In . Магнитные характеристики $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ($0.10 \leq x \leq 0.25$) слабо зависят от характера термообработки. На основании магнитометрических и мессбауэровских данных установлено, что в $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ($0.10 \leq x \leq 0.25$) при содержании железа $x = 0.10-0.15$ атомы железа статистически распределены по октаэдрическим и тригонально-бипирамидальным позициям. При концентрации выше $x = 0.15$ железо замещает только марганец в октаэдрических позициях, при этом никель в тригонально-бипирамидальных позициях железом не замещается.

1. Введение

Разнообразие магнитных фаз и наличие структурных и магнитоструктурных фазовых переходов, сопровождающихся значительными магнитокалорическими и магнитострикционными эффектами, в полугейслеровых сплавах $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ являются причиной интереса многих исследователей к этим материалам [1–4]. При этом, с одной стороны, возможности использования магнитокалорического эффекта и магнитострикции для создания эффективных магнитных рефрижераторов и магнитострикторов делают систему $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ привлекательной для практических приложений. С другой стороны, особенности механизма гигантской спонтанной магнитострикции в $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$, сопровождающей магнитоструктурные фазовые переходы в этих сплавах, относятся к вопросам фундаментального характера в физике магнитных явлений. Действительно, в отличие от системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$, в которой спонтанная магнитострикция связана с разрушением магнитного момента Fe при исчезновении магнитного порядка [5], в $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ спонтанная магнитострикция, согласно предварительным расчетам из первых принципов, не связана с изменением локальных магнитных характеристик $3d$ -ионов. Можно только предполагать, что анизотропное изменение параметров решетки (от +10% вдоль гексагональной оси до –7% в базисной плоскости) [2], сопровождающее магнитное упорядочение в $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$, является следствием совмещения магнитного и структурного переходов, которые наблюдаются в тройной системе MnNiGe .

Структурные и магнитные свойства тройных соединений MnFeGe и MnNiGe изучены ранее. В [6] показано, что MnFeGe кристаллизуется в гексагональную структуру типа Ni_2In (пространственная группа $P6_3/mmc$) во

всем температурном диапазоне. Результаты нейтронографических исследований порошка $\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{1.0}\text{Ge}$ показали, что магнитные моменты атомов Mn при температурах ниже 240 К упорядочены антиферромагнитно, тогда как моменты атомов Fe упорядочены ферромагнитно [7]. В то же время MnNiGe при комнатной температуре имеет орторомбическую структуру типа TiNiSi (пространственная группа $Pnma$) [8,9]. Ниже температуры Нееля ($T_N = 346$ К) это спиральный антиферромагнетик. При температуре $T_{d,h} = 528$ К MnNiGe претерпевает кристаллографический переход первого рода типа смещения от низкотемпературной орторомбической структуры типа TiNiSi к высокотемпературной гексагональной структуре типа Ni_2In . Этот переход сопровождается большим температурным гистерезисом ($T_{d,h} - T_{d,0} = 45$ К), гигантским анизотропным изменением параметров решетки и объема ($\Delta c_h/c_h \approx -10\%$, $\Delta a_h/a_h \approx +7\%$, $\Delta V_h/V_h \approx -3\%$). Подобные структурные переходы, сопровождающиеся изменением периода элементарной ячейки, описываются размягчением одной из фононных мод [10], которое в MnNiGe , как и в MnAs [11], может стимулироваться сильным электрон-фононным взаимодействием. В пользу такого предположения свидетельствует следующий факт. При замещении никеля железом в MnNiGe уже при комнатной температуре сплав кристаллизуется в гексагональную фазу, т.е. температуры структурного перехода $T_{d,h}$, $T_{d,0}$ значительно снижаются [8]. Поскольку радиусы Ni и Fe (1.24 и 1.25 nm) близки, столь сильное смещение температуры структурного перехода, по-видимому, обусловлено уменьшением электронного заполнения $3d$ -зоны и соответственно изменением электрон-фононной связи.

Электронная структура четырехкомпонентной системы MnNiFeGe в зависимости от содержания и распреде-

Таблица 1. Магнитные характеристики твердых растворов $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ($0.10 \leq x \leq 0.25$)

Номер образца	Состав	Способ обработки	T_C , К	σ , emu/g
1	$\text{MnNi}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Ge}$	„Закалка на колесо“	234	67.60
2	$\text{MnNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Ge}$	То же	232	63.68
3	$\text{MnNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{Ge}$	» »	220	62.86
4	$\text{MnNi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Ge}$	» »	218	56.73
5	$\text{MnNi}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Ge}$	Закалка + отжиг ($T = 850^\circ\text{C}$, $t = 6\text{ h}$)	232	65.18
6	$\text{MnNi}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{Ge}$	То же	230	65.95
7	$\text{MnNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{Ge}$	» »	219	59.61
8	$\text{MnNi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Ge}$	» »	295	10.93

ления $3d$ -компонент, заполнения $3d$ -зон $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ практически не изучена.

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

2. Эксперимент

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 скоростной закалкой из жидкого состояния на колесо, вращающееся с линейной скоростью 20 mm/s („закалка на колесо“). Часть полученных образцов каждого состава затем отжигалась при температуре $T = 850^\circ\text{C}$ в течение 6 h.

Рентгенографический фазовый анализ на порошках образцов, выполненный в $\text{CuK}\alpha$ -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 $P6_3/mmc$) (рис. 1).

Измерения удельных намагниченностей твердых растворов $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ($0.10 \leq x \leq 0.25$) проведены по

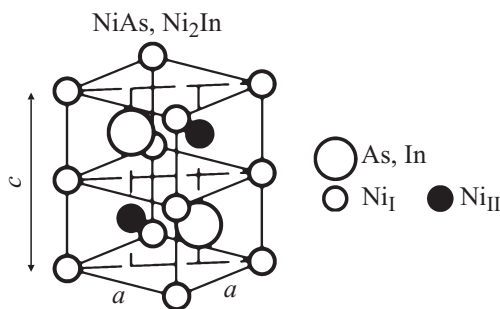


Рис. 1. Структура типа Ni_2In

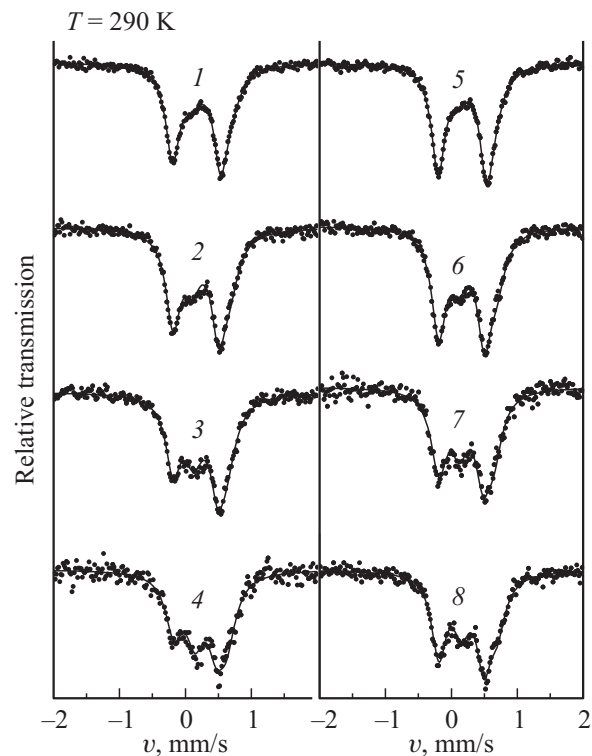


Рис. 2. Мессбауэровские спектры образцов $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ($0.10 \leq x \leq 0.25$) при комнатной температуре. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2.

методу Фарадея в поле 0.86 Т и интервале температур $77 \leq T \leq 500\text{ K}$. Температуры Кюри определены экстраполяцией линейной части кривой температурной зависимости квадрата удельной намагниченности к оси температур. Полученные величины удельных намагниченностей σ и температур Кюри T_C приведены в табл. 1.

Для уточнения характера распределения атомов металла по подрешеткам были проведены мессбауэровские исследования полученных твердых растворов $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ($0.10 \leq x \leq 0.25$). Эксперимент проведен в обычной геометрии прохождения в режиме постоянных ускорений с использованием источника резонанса

Таблица 2. Параметры мессбауэровских спектров закаленных образцов $MnNi_{1-x}Fe_xGe$ ($0.10 \leq x \leq 0.25$)

Номер образца	Состав	Первый подспектр				Второй спектр			
		IS ₁ , mm/s	QS ₁ , mm/s	Γ ₁ , mm/s	C ₁ , rel.units	IS ₂ , mm/s	QS ₂ , mm/s	Γ ₂ , mm/s	C ₂ , rel.units
1	MnNi _{0.75} Fe _{0.25} Ge (закалка)	0.259	0.731	0.126	0.673	0.477	0.595	0.188	0.327
2	MnNi _{0.8} Fe _{0.2} Ge (закалка)	0.248	0.693	0.132	0.600	0.476	0.570	0.171	0.400
3	MnNi _{0.85} Fe _{0.15} Ge (закалка)	0.241	0.679	0.135	0.479	0.462	0.498	0.183	0.521
4	MnNi _{0.9} Fe _{0.1} Ge (закалка)	0.235	0.639	0.154	0.469	0.477	0.477	0.166	0.531
5	MnNi _{0.75} Fe _{0.25} Ge (закалка + отжиг)	0.257	0.739	0.123	0.767	0.479	0.570	0.169	0.233
6	MnNi _{0.8} Fe _{0.2} Ge (закалка + отжиг)	0.245	0.693	0.134	0.675	0.493	0.576	0.156	0.325
7	MnNi _{0.85} Fe _{0.15} Ge (закалка + отжиг)	0.235	0.675	0.146	0.603	0.476	0.524	0.152	0.397
8	MnNi _{0.9} Fe _{0.1} Ge (закалка + отжиг)	0.240	0.684	0.132	0.582	0.510	0.537	0.159	0.418

Примечание. Величина изомерного сдвига IS дана относительно ⁵⁷Fe.

Таблица 3. Параметры мессбауэровских спектров образцов $MnNi_{1-x}Fe_xGe$ при $T = 77$ К

Номер образца	Состав	IS ₁ , mm/s	IS ₂ , mm/s	QS ₁ , mm/s	QS ₂ , mm/s	H ₁ , Т	H ₂ , Т	Γ ₁ , mm/s	Γ ₂ , mm/s	C ₁ , rel.units	C ₂ , rel.units
3	MnNi _{0.85} Fe _{0.15} Ge (закалка)	0.264	0.470	-0.312	-0.370	12.7	12.3	0.21	0.20	0.479	0.521
1	MnNi _{0.75} Fe _{0.25} Ge (закалка)	0.344	0.489	-0.317	-0.450	12.3	11.8	0.21	0.20	0.673	0.327
5	MnNi _{0.75} Fe _{0.25} Ge (закалка + отжиг)	0.340	0.489	-0.338	-0.454	12.2	11.7	0.22	0.19	0.767	0.233

нансного излучения ^{57m}Fe/Rh, ширина линии которого составляла 0.11 mm/s. Температуры поглотителя составляли 77 и 290 К. Полученные спектры образцов при $T = 290$ К представлены на рис. 2, при $T = 77$ К — на рис. 3. В табл. 2, 3 приведены уточненные параметры спектров: IS — изомерный сдвиг подспектра относительно металлического железа при комнатной температуре, QS — квадрупольное расщепление, Γ — ширина линии.

3. Результаты и обсуждение

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, значительной зависимости магнитных свойств от способа термообработки сплавов также не выявлено. Величины удельных намагниченностей и температур Кюри для образцов одного состава, прошедших различную термообработку (закалка и закалка с отжигом), различаются слабо. Дополнительный

отжиг незначительно снижает (не более чем на 2 emu/g) удельную намагниченность и на $\sim 1-2$ К температуру Кюри. Незначительное снижение магнитных параметров при отжиге образцов может быть связано с особенностями структуры типа Ni₂In (рис. 1). Атомы металлоида (в нашем случае германия) образуют гексагональный плотноупакованный каркас, в котором имеются поры двух сортов, занимаемые атомами металла: 2a — октаэдрические (MeI) и 2d — тригонально-бипирамидальные (MeII). В этих двух 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 металлические атомы по позициям. Структуре этого типа присуща высокая дефектность, особенно в условиях получения сплава „закалкой на колесо“. Считается [5,8], что в подобных трехкомпонентных растворах с двумя сортами атомов металла (MnFeGe и MnNiGe) атомы марганца локализируются в позициях MeI, а атомы никеля (или железа) занимают только позиции MeII. Однако авторы [5] для MnFeGe со

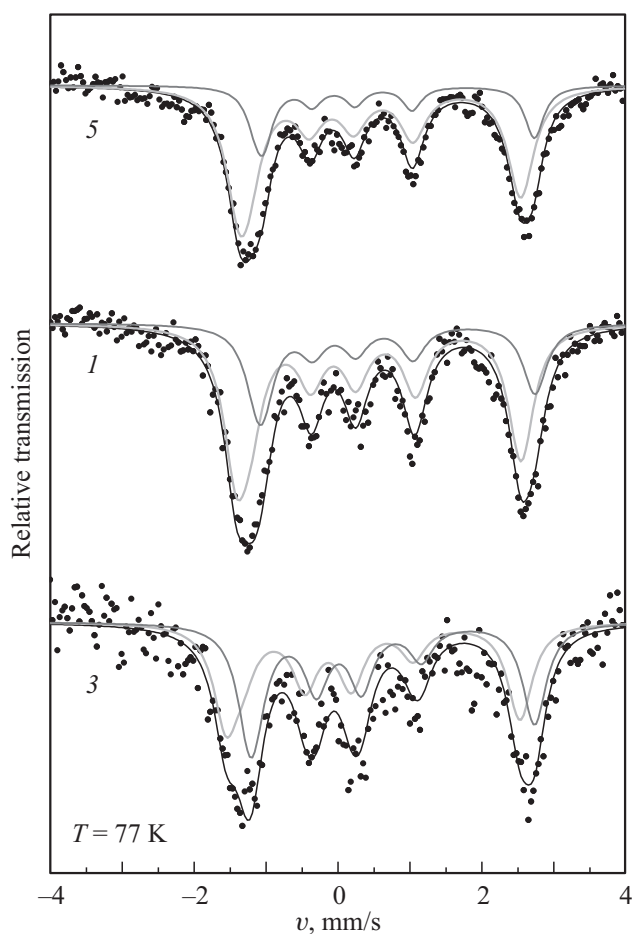


Рис. 3. Мессбауэровские спектры образцов $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ при 77 К. 1 — $\text{MnNi}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Ge}$ (закалка), 3 — $\text{MnNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{Ge}$ (закалка), 5 — $\text{MnNi}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Ge}$ (закалка + отжиг).

структурой типа Ni_2In допускают возможность взаимного „перемешивания“ (до 17 ат.%) атомов по подрешеткам MeI и $MeII$. В нашем случае распределение атомов Mn, Ni, Fe по позициям может быть более сложным. Закалка ведет к повышению дефектности твердых растворов $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ со структурой типа Ni_2In . Очевидно, что при закалке в подрешетках фиксируется некоторое количество вакантных структурных позиций. В свою очередь последующий отжиг ведет к „регуляризации“ сплава, пустоты структуры заполняются атомами. Поскольку никеля в расчетной формуле меньше, чем в совокупности марганца и железа, атомы Mn и Fe при полностью заполненной подрешетке MeI частично заполняют подрешетку $MeII$. Из литературы известно, что в подрешетке $MeII$ на атомах никеля магнитный момент не локализуется. Некоторое количество магнитных атомов железа и марганца, перейдя в подрешетку $MeII$, очевидно, также перестает участвовать в магнитном взаимодействии, тем самым несколько снижая общую намагниченность сплава.

Однако если рассматривать изменение намагниченности в $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ с ростом x при одинаковом способе термообработки, то оказывается, что рост содержания железа ведет к росту намагниченности, т.е., заместив при $x \sim 0.20$ некоторое предельное число атомов в подрешетке $MeII$, железо при дальнейшем наращивании его содержания в растворе идет только в позиции MeI , замещая марганец.

Единственный состав, для которого наблюдается значительное расхождение температурных кривых намагниченности при различной термообработке образцов, — это состав с содержанием 10 ат.% железа ($\text{MnNi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Ge}$). При этом рентгенографический анализ показал, что это однофазный твердый раствор. 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 образце $\text{MnNi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Ge}$ до 295 К в отожженном образце.

Данные мессбауэровских измерений помогают уточнить картину распределения атомов металлов по подрешеткам. При $T = 290$ К твердые растворы магнитных свойств не имеют, их спектры представляют собой квадрупольно расщепленные линии. Каждый мессбауэровский спектр (рис. 2) описывается двумя подспектрами в виде квадрупольных дублетов, каждый дублет соответствует атомам железа в одной из двух возможных кристаллографических позиций: MeI или $MeII$. По соотношению интегральных интенсивностей соответствующих подспектров, т.е. по относительному вкладу площадей подспектров в общий спектр (параметры C_1 и C_2 в табл. 2, 3), можно примерно оценить соотношение количества атомов железа в двух металлических подрешетках. Видно (рис. 2, снизу вверх), что с ростом x происходит рост относительного содержания атомов железа в одной из подрешеток.

Если считать картину распределения атомов, полученную выше на основании данных магнитных измерений, верной, то первый подспектр с растущим вкладом в общую площадь спектра соответствует атомам железа в подрешетке MeI ($2a$). В этом подспектре величины изомерных сдвигов IS меньше (~ 0.20 mm/s). Второй подспектр со снижающимся (с ростом x) вкладом в общую площадь спектра и большими величинами IS соответствует атомам железа в позициях $2d$ ($MeII$). Рост содержания железа в сплаве $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ приводит к росту содержания железа в подрешетке $2a$ (октаэдрических позициях), причем для отожженных образцов этот рост значительный: от $0.582(2a)/0.418(2d)$ для состава с $x = 0.10$ до $0.767/0.233$ для состава с $x = 0.25$.

Таким образом, совокупность полученных магнитометрических и мессбауэровских данных свидетельствует о том, что в $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ при содержании железа $x = 0.10$ – 0.15 атомы железа статистически распределены по обеим структурным подрешеткам MeI и $MeII$. С ростом содержания железа $x > 0.15$ в подрешетке

Таблица 4. Сверхтонкие магнитные поля H_{hf} , рассчитанные полнорелятивистским методом Корринги–Кона–Ростокера

Сплав	$M(\text{Mn}_I), \mu_B$	$M(\text{Fe}_I), \mu_B$	H_{hf}, T	$M(\text{Mn}_{II}), \mu_B$	$M(\text{Fe}_{II}), \mu_B$	H_{hf}, T	$M_{\text{fu.}}, \mu_B$	$E_{\text{tot}}, \text{Ry/f.u.}$
Гексагональная структура типа Ni_2In , $a = 4.0956 \text{ \AA}$, $c = 5.355 \text{ \AA}$								
LDA-приближение, немагнитное состояние								
$(\text{Mn}_{0.86}\text{Fe}_{0.14})_I(\text{Ni}_{0.85}\text{Fe}_{0.01} \text{Mn}_{0.14})_{II}\text{Ge}$	–	–	–	–	–	–	–	–9468.06075
$(\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_I(\text{Ni}_{0.85}\text{Fe}_{0.14} \text{Mn}_{0.01})_{II}\text{Ge}$	–	–	–	–	–	–	–	–9468.06159
GGA-приближение, немагнитное состояние								
$(\text{Mn}_{0.86}\text{Fe}_{0.14})_I(\text{Ni}_{0.85}\text{Fe}_{0.01} \text{Mn}_{0.14})_{II}\text{Ge}$	–	–	–	–	–	–	–	–9482.84201
$(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_I(\text{Ni}_{0.85}\text{Fe}_{0.10} \text{Mn}_{0.05})_{II}\text{Ge}$	–	–	–	–	–	–	–	–9482.84255
LDA-приближение, ферромагнитное состояние								
$(\text{Mn}_{0.86}\text{Fe}_{0.14})_I(\text{Ni}_{0.85}\text{Fe}_{0.01} \text{Mn}_{0.14})_{II}\text{Ge}$	2.71	2.26	–14.4	0.91	1.19	–15.5	2.78	–9468.08958
$(\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_I(\text{Ni}_{0.85}\text{Fe}_{0.14} \text{Mn}_{0.01})_{II}\text{Ge}$	2.71	2.27	–14.5	0.26	1.0	–15.8	2.83	–9468.09353
GGA-приближение, ферромагнитное состояние								
$(\text{Mn}_{0.86}\text{Fe}_{0.14})_I(\text{Ni}_{0.85}\text{Fe}_{0.01} \text{Mn}_{0.14})_{II}\text{Ge}$	2.98	2.44	–17.1	1.58	1.42	–17.0	3.12	–9482.87981
$(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_I(\text{Ni}_{0.85}\text{Fe}_{0.10} \text{Mn}_{0.05})_{II}\text{Ge}$	3.0	2.47	–17.2	1.15	1.33	–17.6	3.14	–9482.88268
Орторомбическая структура типа TiNiSi , $a = 6.01$, $b = 3.744 \text{ \AA}$, $x(\text{Mn}) = 0.031$, $z(\text{Mn}) = 0.185$, $x(\text{Ni}) = 0.147$, $z(\text{Ni}) = 0.557$, $x(\text{Ge}) = 0.758$, $z(\text{Ge}) = 0.623$								
LDA-приближение, ферромагнитное состояние								
$(\text{Mn}_{0.86}\text{Fe}_{0.14})_I(\text{Ni}_{0.85}\text{Fe}_{0.01} \text{Mn}_{0.14})_{II}\text{Ge}$	2.84	2.24	–13.5	2.22	1.75	–20.5	3.10	–9468.19401
$(\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_I(\text{Ni}_{0.85}\text{Fe}_{0.14} \text{Mn}_{0.01})_{II}\text{Ge}$	2.84	2.25	–14.1	2.21	1.73	–21.7	3.10	–9468.19938
GGA-приближение, ферромагнитное состояние								
$(\text{Mn}_{0.86}\text{Fe}_{0.14})_I(\text{Ni}_{0.85}\text{Fe}_{0.01} \text{Mn}_{0.14})_{II}\text{Ge}$	2.97	2.33	–14.7	2.37	1.82	–22.9	3.18	–9482.98647
$(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_I(\text{Ni}_{0.85}\text{Fe}_{0.10} \text{Mn}_{0.05})_{II}\text{Ge}$	2.97	2.33	–15.1	2.36	1.81	–23.8	3.17	–9482.99038
Гексагональная структура типа Ni_2In , $a = 4.067 \text{ \AA}$, $c = 5.327 \text{ \AA}$								
LDA-приближение, немагнитное состояние								
$(\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_I(\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.05} \text{Mn}_{0.2})_{II}\text{Ge}$	–	–	–	–	–	–	–	–9418.5017
$(\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_I(\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.24} \text{Mn}_{0.01})_{II}\text{Ge}$	–	–	–	–	–	–	–	–9418.5032
GGA-приближение, немагнитное состояние								
$(\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_I(\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.05} \text{Mn}_{0.2})_{II}\text{Ge}$	–	–	–	–	–	–	–	–9433.2354
$(\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_I(\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.24} \text{Mn}_{0.01})_{II}\text{Ge}$	–	–	–	–	–	–	–	–9433.2368
LDA-приближение, ферромагнитное состояние								
$(\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_I(\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.05} \text{Mn}_{0.2})_{II}\text{Ge}$	2.59	2.18	14.5	1.25	1.25	14.4	2.81	–9418.52806
$(\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_I(\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.24} \text{Mn}_{0.01})_{II}\text{Ge}$	2.61	2.20	14.6	0.74	1.03	15.2	2.84	–9418.5336
GGA-приближение, ферромагнитное состояние								
$(\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_I(\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.05} \text{Mn}_{0.2})_{II}\text{Ge}$	2.83	2.36	17.2	1.63	1.43	16.0	3.1	–9433.27012
$(\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_I(\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.24} \text{Mn}_{0.01})_{II}\text{Ge}$	2.87	2.39	17.3	0.58	1.2	17.1	3.11	–9433.2759

Me_{II} содержание железа остается практически постоянным, а железо сверх этой концентрации замещает только марганец в позициях Me_I .

Мессбауэровские спектры твердых растворов при температуре жидкого азота (табл. 3, рис. 3) представляют собой магнитно расщепленные линии, что соответствует магнитному состоянию растворов. Спектры обрабатывались в модели двух секстетов с близкими величинами сверхтонких магнитных полей, в спектре каждого состава поля различаются не более чем на 0.5 Т. При этом исходили из предположения, что атомы железа, находящиеся в двух различных структурных неэквива-

лентных позициях орторомбической структуры, которой характеризуется $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ при $T = 77 \text{ K}$, дают соответствующие подспектры общего спектра. Ширина линий в секстеттах 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 секстеттах [12]. Различия в термообработке образца одного состава слабо влияют на величины сверхтонких полей на ядрах Fe (показано на примере образца состава $\text{MnNi}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Ge}$, табл. 3).

Экспериментальные данные, указывающие на близость сверхтонких полей на ядрах железа в различных кристаллографических позициях, не согласуются с результатами расчетов, проведенных в настоящей работе (табл. 4). Сверхтонкие поля H_{hf} рассчитывались полнорелятивистским методом Корринги–Кона–Ростокера [13] в приближении локальной плотности (LDA/VWN) [14] и в обобщенном градиентном приближении (GGA/PBE) [15] для обменно-корреляционной энергии. Для кристаллического потенциала использовалось приближение атомной сферы.

На примере образца состава $MnNi_{0.85}Fe_{0.15}Ge$ при комнатной температуре, т.е. в немагнитной гексагональной фазе, был проведен расчет разности энергий $\Delta E_{NM,hex}$ различных вариантов замещения атомами железа атомов марганца либо никеля. Согласно результатам расчетов, железо практически равновероятно распределено по позициям Ni и Mn (табл. 4).

$$\begin{aligned} \Delta E_{NM,hex} &= E[(Mn_{0.99}Fe_{0.01})_{2a}(Ni_{0.85}Fe_{0.14}Mn_{0.01})_{2c}Ge] \\ &\quad - E[(Mn_{0.86}Fe_{0.14})_{2a}(Ni_{0.85}Fe_{0.01}Mn_{0.14})_{2c}Ge] \\ &= -132 \text{ K/f.u.} \end{aligned}$$

Расчет разности энергий подтверждается экспериментальными данными. Отношение площадей двух пиков в составе мессбауэровского спектра образца $MnNi_{0.85}Fe_{0.15}Ge$ 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 равным $C_2/C_1 = 0.397/0.603 = 0.66$ (табл. 2).

Разность энергий между этими конфигурациями атомов в гексагональном ферромагнитном состоянии возрастает по абсолютной величине до $\Delta E_{FM,hex} = -623 \text{ K/f.u.}$, а в орторомбической фазе — до $\Delta E_{FM,orth} = -846 \text{ K/f.u.}$ Поэтому закалка может заморозить „неравновесное“ распределение атомов железа Fe по подрешеткам Ni и Mn, а также заморозить часть „неравновесности“ в орторомбической фазе. Сравнение рассчитанных сверхтонких магнитных полей (табл. 4) с экспериментальными значениями (12.7 и 12.3 Т), (табл. 3) показывает, что наилучшее согласие с экспериментальными данными наблюдается, когда атомы железа находятся в подрешетке Mn в орторомбической ферромагнитной фазе. В этом случае $H_{hf,2a}^{VWN} = 13.5 \text{ Т}$ и $H_{hf,2c}^{VWN} = 20.5 \text{ Т}$.

4. Заключение

Все изученные сплавы $MnNi_{1-x}Fe_xGe$ ($0.10 \leq x \leq 0.25$) при $T = 290 \text{ К}$ являются однофазными твердыми растворами с гексагональной структурой типа Ni_2In . В области от 70 К до температур магнитного фазового перехода T_C (незначительно ниже комнатной) изученные

твердые растворы представляют собой ферромагнетики. Магнитные характеристики закаленных и отожженных $MnNi_{1-x}Fe_xGe$ при $0.10 \leq x \leq 0.25$ от характера термообработки практически не зависят.

В твердых растворах $MnNi_{1-x}Fe_xGe$ 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] E.H. Brück, O. Tegusi, F.R. De Boer. Material for magnetic refrigeration preparation and application. US Patent 7069729 B2 (2004).
- [2] E. Liu, W. Wang, L. Feng, W. Zhu, G. Li, J. Chen, H. Zhang, G. Wu, C. Jiang, H. Xu, F. de Boer. Nature Commun. **3**, 873 (2012).
- [3] L. Chen, F.X. Hu, J. Wang, L.F. Bao, J.R. Sun, B.G. Shen, J.H. Yin, L.Q. Pan. Appl. Phys. Lett. **101**, 012401 (2012).
- [3] S.C. Ma, H.C. Xuan, C.L. Zhang, L.Y. Wang, Q.Q. Cao, D.H. Wang, Y.W. Du. Appl. Phys. Lett. **97**, 052506 (2010).
- [5] V.I. Mitsuik, T.M. Tkachenka, M. Budzyński, Z. Surowicz, V.I. Valkov. Nukleonika **58**, 169701 (2013).
- [6] A. Szytula, A.T. Pędziwiatr, Z. Tomkowicz, W. Bazela. J. Magn. Magn. Mater. **25**, 176 (1981).
- [7] M.R.L.N. Murthy, M.G. Natera, R.J. Begum, N.S. Satya Murthy. Proc. Nucl. Phys. Solid State Phys. Symp. Bombay (1972). P. 513.
- [8] C.L. Zhang, D.H. Wang, J. Chen, T.Z. Wang, G.X. Xie, C. Zhu. Chin. Phys. B **20**, 097501 (2011).
- [9] C.L. Zhang, D.H. Wang, Q.Q. Cao, S. Ma, H. Xuan, Y. Du. J. Phys. D **43**, 205003 (2010).
- [10] A.D. Bruce, R.A. Cowley. Structural phase transitions. Taylor and Francis, London (1981). 326 p.
- [11] J. Łażewski, P. Piekarczyk, K. Parlinski. Phys. Rev. B **83**, 054108 (2011).
- [12] G.K. Wertheim, V. Jaccarino, J.H. Wernick. Phys. Rev. **135**, A151 (1964).
- [13] H. Ebert. Munich SPRKKR package v.6.3; <http://olymp.cup.uni-muenchen.de/>
- [14] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).