

## تأثیر روش ساخت بر فرایند تشکیل فاز و ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نمونه‌های $Mn_{2.5}Ge$

رضوان سبحانی<sup>۱\*</sup>، محسن حکیمی<sup>۱</sup>، محسن خواجه امینیان<sup>۲</sup> و پرویز کاملی<sup>۳</sup>

۱- آزمایشگاه تحقیقات و فناوری مغناطیس دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد

۲- آزمایشگاه نانوفیزیک و مغناطیس، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد

۳- آزمایشگاه ابررسانائی و مغناطیس، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۰۷/۲۷ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۴/۱۲/۲۶)

**چکیده** - در این پژوهش فرایند تشکیل فاز نمونه‌های  $Mn_{2.5}Ge$  از پودرهای فلزی  $Mn$  و  $Ge$  با روش آلیاژسازی و تأثیر بازپخت محصول نهایی مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان داد فاز پایدار در فرایند آسیاب‌کاری، ترکیب  $Mn_{11}Ge_8$  با ساختار اورتورومبیک و گروه فضایی  $Pnam$  است. مقادیر مغناطش اشباع نمونه‌های آسیاب‌کاری شده با زمان آسیاب از مقدار  $0.2$  تا  $1.95$  ( $kg^{-1}Am^2$ ) افزایش می‌یابد. باقی‌ماندگی نمونه‌ها نیز با افزایش زمان آسیاب‌کاری افزایش و میدان وادارندگی نمونه‌ها با افزایش زمان آسیاب‌کاری کاهش یافته است. بازپخت نمونه ۱۵ ساعت آسیاب‌کاری شده به حذف فازهای  $Mn$  و  $Ge$  و ظهور چهار فاز جدید  $Mn_3Ge$  و  $Mn_5Ge_2$  و  $Mn_5Ge_3$  و  $Mn_{2.3}Ge$  منجر شد، که فاز جدید  $Mn_3Ge$  با ساختار  $Do_{22}$  (تتراگونال) و گروه فضایی  $I4/mmm$  فاز پایدار و غالب است. افزایش مغناطش اشباع نمونه بازپختی به شکل‌گیری فازهای مغناطیسی جدید و افزایش میدان وادارندگی به فاز  $Mn_3Ge$  با ساختار تتراگونال نسبت داده شده است. برای تعدادی نمونه که با روش ذوب قوسی ساخته شده بود، مطالعات توسعه یافت تا با مقایسه نتایج، تأثیر روش ساخت بر فرایند تشکیل فاز و ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نیز مطالعه شود. در این نمونه‌ها بسته به روش ساخت، مقادیر مغناطش اشباع در بازه  $0.6$  تا  $5.65$  ( $kg^{-1}Am^2$ ) قرار داشتند. تحلیل ریتولد نشان داد نمونه  $Mn_{2.5}Ge$  ساخته شده به روش ذوب قوسی که فرایند تکمیلی بازپخت در دمای  $620$  درجه سانتی‌گراد روی آن صورت گرفت، تک فاز است، که در نتیجه آن ترکیب  $Mn_{2.5}Ge$  با مغناطش اشباع  $5.252$  ( $kg^{-1}Am^2$ ) و میدان وادارندگی  $0.005$  تسلا به دست آمد.

**واژگان کلیدی:** مغناطش، ساختار بلوری، هویسلر، منگنز، آلیاژسازی مکانیکی، ذوب قوسی

\* مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: sobhani\_rezvan@yahoo.com

# Effect of Preparation Method on Phase Formation Process and Structural and Magnetic Properties of Mn<sub>2.5</sub>Ge Samples

R. Sobhani<sup>1\*</sup>, M. Hakimi<sup>1</sup>, M. Khajeh Aminian<sup>2</sup> and P. Kameli<sup>3</sup>

1-Research and technology of Magnetism Lab., Physics Department, Yazd University, Yazd.

2- Nanophysics and Magnetism Lab., Physics Department, Yazd University, Yazd.

3- Laboratory of Superconductivity and Magnetism, Physics Department, Isfahan University of Technology, Isfahan.

**Abstract:** In this paper, the phase formation process of Mn<sub>2.5</sub>Ge samples, prepared by mechanical alloying of Mn and Ge metal powders and annealing, has been studied. Results showed that in the milled samples the stable phase is Mn<sub>11</sub>Ge<sub>8</sub> compound with orthorhombic structure and Pnam space group. The value of saturation magnetization increases by increasing milling time from 0.2 up to 1.95 (Am<sup>2</sup>Kg<sup>-1</sup>). The remanence of the samples increases by increasing the milling time while the coercivity decreases. Annealing of 15-hour milled sample results in disappearance of Mn and Ge and the formation of new phases of Mn<sub>3</sub>Ge, Mn<sub>5</sub>Ge<sub>2</sub>, Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> and Mn<sub>2.3</sub>Ge. Mn<sub>3</sub>Ge is the main phase with Do<sub>22</sub> tetragonal structure and I4/mmm space group which is stable and dominant. The enhancement of saturation magnetization in the annealed sample is related to the formation of three new magnetic phases and the increase of coercivity is due to the presence of Mn<sub>3</sub>Ge compound with tetragonal structure. Studies were replicated on samples made by arc melting method to compare the results and to investigate the effect of the preparation method on phase formation and structural and magnetic properties of the materials. In these samples the saturation value was in range of 0.2 up to 1.95 (Am<sup>2</sup>Kg<sup>-1</sup>) depending on preparation methods. Rietveld refinement shows that Mn<sub>2.3</sub>Ge sample prepared from arc melted under 620°C annealing is single phase. Magnetic analysis of this sample show a saturation magnetization of 5.252(Am<sup>2</sup>Kg<sup>-1</sup>) and 0.005 T coercive field.

**Keywords:** Magnetization, Crystal structure, Heusler, Manganese, Mechanical alloying, Arc melting

## ۱- مقدمه

قطر در راستای قطر اصلی جایجا شده‌اند. ساختار L2<sub>1</sub> دارای نظم بلوری بالاست که البته این نظم بلوری ممکن است تحت تأثیر عوامل مختلف مانند انواع بی‌نظمی X-Y، X-Z و Y-Z و غیره از بین برود. در این صورت ساختارهای مختلف A<sub>2</sub>، B<sub>2</sub> و D0<sub>3</sub> و مانند آن را خواهیم داشت. هم‌چنین در بسیاری از موارد این ساختار مکعبی برقرار نمی‌ماند، مثلاً با جانشین کردن اتم‌های مختلف در ساختار و یا تغییر در روش ساخت می‌توان ساختارهای مختلف تراگونال و هگزاگونال را ایجاد کرد.

یکی از گزینه‌های مناسب برای مطالعه ویژگی‌های ساختاری ترکیبات هویسلر ترکیبات دوتایی Mn-Ge است. ویژگی جالب این ترکیبات تنوع ساختاری بالا در ساختار بلوری است، در گزارشی، ۱۶ فاز مختلف برای این ترکیب دوتایی پیش‌بینی شده است [۶]. ۱۶ فاز مختلف تحت شرایط مختلف ترمودینامیکی ساخته می‌شوند که ۶ فاز تحت شرایط استاندارد دما و فشار و بقیه فازها تحت شرایط دما یا فشار بالا تولید می‌شوند. تنوع فازی، مطالعه این ترکیبات را از زاویه نگاه پدیده‌شناختی نیز حائز اهمیت کرده است. علاوه بر این بروز ویژگی‌هایی چون

ترکیبات هویسلر<sup>۱</sup> دسته‌ای از مواد بین فلزی<sup>۲</sup> اند که تعداد الکترون ظرفیت آن‌ها تأثیر مستقیمی بر ویژگی‌های فیزیکی‌شان دارد. در بسیاری از موارد ویژگی‌های این ترکیبات با تعداد الکترون‌های ظرفیت ماده رابطه خطی دارد [۱]. شهرت این ترکیبات به مشاهده ویژگی نیمه‌فلزی در آن‌ها مربوط می‌شود. علاوه بر ویژگی نیمه‌فلزی<sup>۳</sup> بروز ویژگی‌هایی چون نیمه‌رسانایی، رفتارهای متنوع مغناطیسی، ویژگی مغناطوپاتیکی<sup>۴</sup> [۲ و ۳]، مغناطومقاومت، اثرحافظه‌شکلی [۴ و ۵] و پدیده ترموالکتریک در این ترکیبات از عوامل توجه روز افزون به آن‌هاست.

ترکیبات هویسلر به دو دسته نیمه‌هویسلرها و تمام‌هویسلرها طبقه‌بندی می‌شوند که به ترتیب با فرمول شیمیایی XYZ و X<sub>2</sub>YZ ظاهر می‌شوند. X و Y فلزات واسطه هستند و Z یکی از عناصر گروه اصلی جدول تناوبی است. در حالت کلی ساختار بلوری ترکیبات تمام‌هویسلر به صورت مکعبی با گروه فضایی Fm3m است که از چهار شبکه مکعبی وجه مرکزدار (Fcc) تشکیل شده است و هر کدام به اندازه یک چهارم طول

خاصیت نیمه‌فلزی و نیمه‌رسانایی توام با ویژگی مغناطیسی دلیل بر افزایش مطالعه این ترکیبات است [۷]. مشاهده پدیده نیمه‌فلزی در بعضی از فازهای این ماده باعث شده این ترکیبات نامزد امیدوارکننده‌ای برای توسعه نسل جدیدی از وسایل اسپینترونیک<sup>۵</sup> باشند [۷ و ۸]. در سال‌های اخیر تلاش‌های بسیاری برای ساخت ترکیبات دوتایی Mn-Ge و مطالعه ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی آن‌ها صورت گرفته است [۹-۷]. اما تاکنون گزارشی از ساخت این ترکیبات به روش آلیاژسازی ارائه نشده است. از آن‌جا که روش آلیاژسازی مکانیکی روشی موفق در ساخت ترکیبات بین‌فلزی به حساب می‌آید، در مطالعات پیشین، ساخت و مطالعه ویژگی‌های ترکیبات  $Mn_3Ge$  [۱۰] و  $Mn_2Ge$  را مورد مطالعه قرار داده‌ایم. در این مقاله فرایند تشکیل فاز و ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نمونه‌های Mn-Ge با نسبت مولی ۲/۵ به ۱ ساخته شده به روش آلیاژسازی مورد مطالعه قرار گرفته است. در ادامه به جای استفاده از عبارت نمونه‌های Mn-Ge با نسبت مولی ۲/۵ به ۱ به اختصار ترکیب اسمی  $Mn_{2.5}Ge$  به کار برده می‌شود. تأثیر بازپخت بر رفتار مغناطیسی و ساختاری نیز بررسی شده است. مطالعات بر روی چند نمونه که با روش ذوب قوسی ساخته شده بود توسعه یافت تا با مقایسه نتایج تأثیر روش ساخت بر فرایند تشکیل فاز و ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نیز مطالعه شود. هدف دیگر از مطالعه نمونه‌های ذوب قوسی، بررسی امکان ساخت نمونه‌هایی از Mn-Ge با وادارندگی<sup>۶</sup> بزرگ بود که به‌عنوان آهنربای سخت به‌کار گرفته شود. لازم به توضیح است که گزارش‌هایی مبنی بر ساخت ترکیبات Mn-Ga با وادارندگی زیاد موجود است [۱۱ و ۱۲].

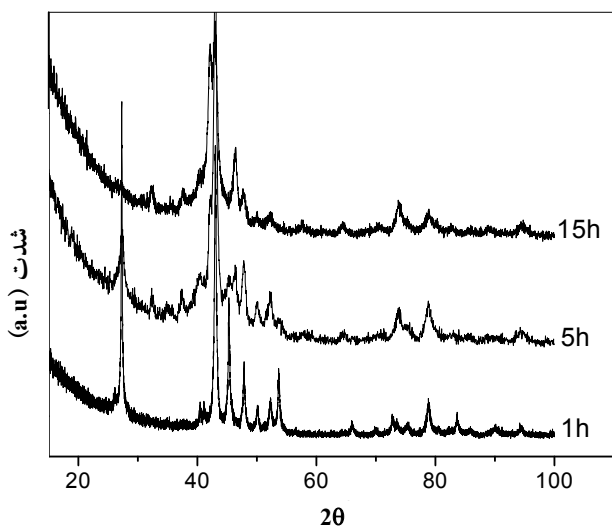
## ۲- ساخت نمونه و آزمایش‌ها

نمونه‌های  $Mn_{2.5}Ge$  به روش آلیاژسازی مکانیکی<sup>۷</sup> و ذوب قوسی<sup>۸</sup> تهیه شدند. در ابتدا پودر فلزی Mn و Ge با خلوص بالا و نسبت مولی ۲/۵ به ۱ داخل ظروف استوانه‌ای از جنس کاربید تنگستن ریخته شد و برای مدت زمان‌های مختلف ۱، ۵ و ۱۵

ساعت، در حضور تعدادی گلوله از جنس کاربید تنگستن، آسیاب شد. نمونه‌ها به ترتیب به نام‌های  $Sm_1$  و  $Sm_5$  و  $Sm_{15}$  نام‌گذاری شدند. این کار با استفاده از یک آسیاب لרزشی و در اتمسفر آرگون انجام شد. استفاده از ظروف استوانه‌ای از جنس کاربید تنگستن این اطمینان را حاصل می‌کرد که ناخالصی وارد ترکیب نشود و اتمسفر آرگون از اکسید شدن نمونه‌ها جلوگیری کند. در ادامه برای بررسی تأثیر بازپخت بر ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نمونه  $Sm_{15}$ ، این نمونه به مدت ۶۶ ساعت در دمای ۶۲۰ درجه سانتی‌گراد در خلأ بازپخت شد و در نهایت کوره خاموش شد تا نمونه سرد شود. این نمونه  $Sm_{15}an$  نامیده شد. هم‌چنین برای بررسی تأثیر روش ساخت بر فرایند تشکیل فاز و ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نمونه‌ها، چهار نمونه  $Mn_{2.5}Ge$  با روش ذوب قوسی ساخته شد. به‌علت سرعت بالای سرد شدن نمونه‌ها در روش ذوب قوسی، ترکیب به‌صورت آمورف درمی‌آید. برای تشکیل ساختار لازم است فرایندهای تکمیلی از قبیل بازپخت یا آسیاب‌کاری بر نمونه انجام گیرد. یکی از نمونه‌های  $Mn_{2.5}Ge$  ساخته شده به روش ذوب قوسی تحت خلا بالا و در دمای ۳۷۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۴ روز بازپخت شد و در نهایت در مخلوط آب و یخ به‌طور ناگهانی سرد شد و این نمونه  $Saan375$  نامیده شد. برای نمونه دیگر،  $Mn_{2.5}Ge$  ساخته شده به روش ذوب قوسی تحت خلا بالا و در دمای ۶۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۶ ساعت بازپخت شد و در نهایت کوره خاموش شد تا نمونه سرد شود. این نمونه، نمونه  $Saan620$  نامیده شد. فرایند تکمیلی برای یکی دیگر از نمونه‌های  $Mn_{2.5}Ge$  ساخته شده به روش ذوب قوسی، ۱۵ ساعت آسیاب‌کاری در نظر گرفته شد و نمونه  $Sam$  نامیده شد. در ادامه این نمونه تحت خلا بالا و در دمای ۶۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۶ ساعت بازپخت داده شد و در نهایت کوره خاموش شد تا نمونه سرد شود. این نمونه نیز، نمونه  $Saman620$  نامیده شد. لیست کامل نمونه‌ها و شرایط ساخت آنها در جدول ۱ ارائه شده است. ساختار بلوری نمونه‌ها به روش پراش پرتو X با امواج تحریک شده Cu و در دمای اتاق بررسی شد. هم‌چنین از نرم‌افزار

### جدول ۱- شرایط ساخت نمونه‌ها

نمونه	شرایط ساخت
Sm <sub>1</sub>	آسیاب پودر جامد عناصر Mn و Ge با نسبت مولی ۲/۵ به ۱، در اتمسفر آرگون، به مدت ۱ ساعت.
Sm <sub>5</sub>	آسیاب پودر جامد عناصر Mn و Ge با نسبت مولی ۲/۵ به ۱، در اتمسفر آرگون، به مدت ۵ ساعت.
Sm <sub>15</sub>	آسیاب پودر جامد عناصر Mn و Ge با نسبت مولی ۲/۵ به ۱، در اتمسفر آرگون، به مدت ۱۵ ساعت.
Sm <sub>15</sub> an	بازپخت نمونه Sm <sub>15</sub> ، تحت خلأ بالا، دمای ۶۲۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۶۶ ساعت.
Sam	ذوب قطعات جامد Mn و Ge با نسبت مولی ۲/۵ به ۱، در اتمسفر آرگون و آسیاب‌کاری به مدت ۱۵ ساعت در اتمسفر آرگون.
Saman620	بازپخت نمونه Sam، تحت خلأ بالا، دمای ۶۲۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۶۶ ساعت.
Saan620	ذوب قطعات جامد Mn و Ge با نسبت مولی ۲/۵ به ۱، در اتمسفر آرگون و بازپخت تحت خلأ بالا، در دمای ۶۲۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۶۶ ساعت.
Saan375	ذوب قطعات جامد Mn و Ge با نسبت مولی ۲/۵ به ۱، در اتمسفر آرگون و بازپخت تحت خلأ بالا، در دمای ۳۷۵ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱۴ روز.



شکل ۱- طیف XRD نمونه‌های  $Mn_{2.5}Ge$  آسیاب کاری شده

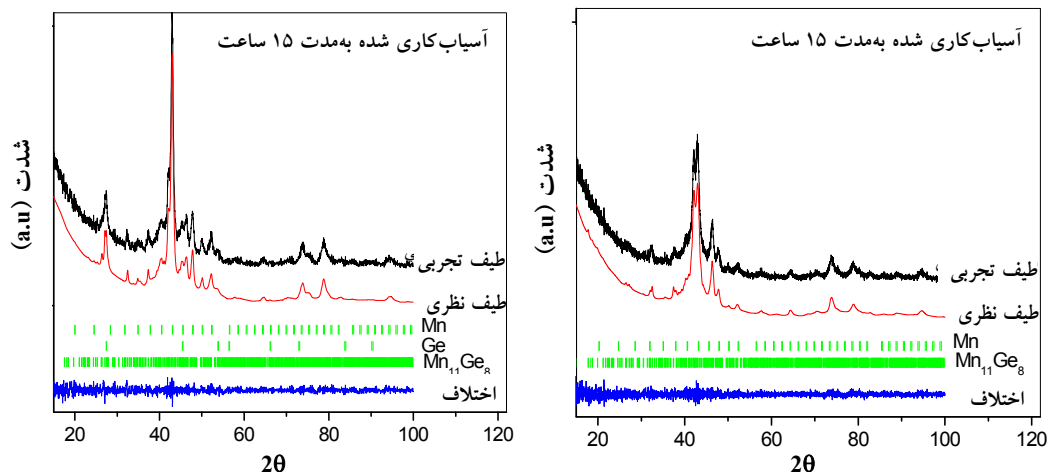
ساختار اورتورومبیک و گروه فضایی Pnam است. با افزایش زمان آسیاب‌کاری در نمونه Sm<sub>15</sub>، فاز Ge حذف و تنها دو فاز Mn و  $Mn_{11}Ge_8$  مشاهده می‌شود.

درصد جرمی فازها از مقایسه ارتفاع قله‌های بیشینه فازهای مختلف به دست آمده این مقادیر در جدول ۲ گزارش شده است. در محاسبات درصد فازها فرض بر این است که بلورک‌ها شکل متقارن دارند. هم‌چنین از تأثیر بی‌نظمی بر

ریتولد برای تحلیل داده‌های XRD استفاده شد. از رابطه دیبای شرر برای محاسبه اندازه بلورک‌ها استفاده شده است. حلقه پسماند مغناطیسی نیز با استفاده از یک دستگاه اسکویید اندازه‌گیری شد.

### ۳- نتایج و بحث

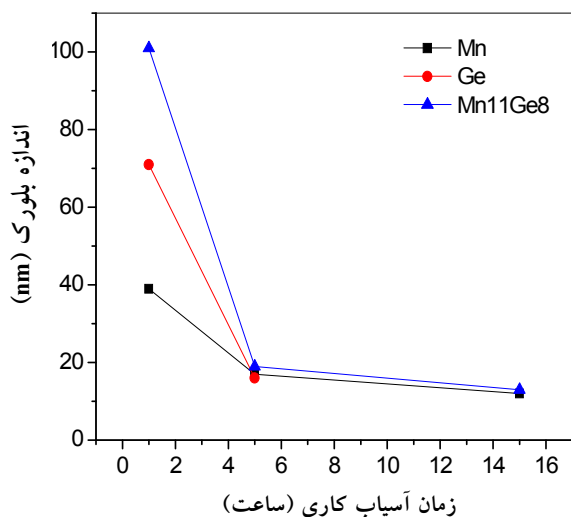
شکل ۱ نتایج پراش پرتو X نمونه‌های  $Mn_{2.5}Ge$  آسیاب‌کاری شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود فرایند آسیاب‌کاری منجر به پهن شدن قله‌های موجود می‌شود. هم‌چنین ارتفاع نسبی قله‌ها با تغییر زمان آسیاب‌کاری تغییر کرده است. با افزایش زمان آسیاب‌کاری قله‌های مربوط به مواد اولیه حذف و قله مربوط به فاز نهایی آشکار می‌شود. برای بررسی دقیق‌تر طیف پراش پرتو X از تحلیل ریتولد استفاده شد. به‌عنوان نمونه تحلیل ریتولد دو نمونه در شکل ۲ نشان داده شده است. طیف تجربی، طیف نظری و تفاضل آن‌ها و نیز خطوط عمودی مربوط به قله‌های براگ فازهای مختلف در این شکل نشان داده شده است. تحلیل ریتولد نشان داد که نمونه‌های Sm<sub>1</sub> و Sm<sub>5</sub> سه فازی هستند. فازهای موجود در این نمونه‌ها Mn با ساختار مکعبی و گروه فضایی I-43m، Ge با ساختار مکعبی و گروه فضایی Fd-3m و ترکیب  $Mn_{11}Ge_8$  با



شکل ۲- نتیجه تحلیل ریتولد دو نمونه  $Mn_{2.5}Ge$  آسیاب کاری شده

جدول ۲- درصد جرمی فازهای نمونه‌های آسیاب کاری شده

نمونه	فاز ۱	درصد جرمی	فاز ۲	درصد جرمی	فاز ۳	درصد جرمی
Sm <sub>1</sub>	Mn	۶۲	Ge	۲۷	$Mn_{11}Ge_8$	۱۱
Sm <sub>5</sub>	Mn	۵۷	Ge	۲۱	$Mn_{11}Ge_8$	۲۲
Sm <sub>15</sub>	Mn	۳۰	-	-	$Mn_{11}Ge_8$	۷۰



شکل ۳. منحنی تغییرات اندازه بلورکها با زمان آسیاب کاری

جدول شماره ۳ و ۴ آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود برای هر سه فاز اندازه حجم یاخته یک روند افزایشی با افزایش زمان آسیاب کاری دارد. افزایش متغیر شبکه با افزایش

ارتفاع قله‌ها صرف نظر شده است. همان‌طور که دیده می‌شود با افزایش زمان آسیاب کاری درصد فازها Mn و Ge کاهش پیدا کرده و درصد فاز  $Mn_{11}Ge_8$  افزایش یافته است، که نشان‌دهنده تشکیل فاز  $Mn_{11}Ge_8$  در طول فرایند آسیاب کاری است. پایداری بالای  $Mn_{11}Ge_8$  در بین ترکیبات دوتایی Mn-Ge [۶] می‌تواند دلیل تشکیل این فاز طی فرایند آسیاب کاری باشد.

در ادامه با استفاده از طیف XRD نمونه‌ها و رابطه دیبای شرر اندازه بلورکها محاسبه شد. شکل ۳ نمودار تغییرات اندازه بلورکها با زمان آسیاب کاری را به دست می‌دهد. برای هر سه فاز با افزایش زمان آسیاب کاری اندازه بلورکها کوچک‌تر می‌شود. در فرایند آسیاب کاری شکسته شدن دانه‌ها در اثر برخورد گلوله‌ها دلیل اصلی این کاهش اندازه به‌شمار می‌رود [۱۳ و ۱۴].

متغیرهای شبکه و حجم سلول واحد شبکه فازهای مختلف نمونه‌هایی که از تحلیل ریتولد به دست آمده، در

جدول ۳- متغیرهای شبکه و حجم سلول واحد شبکه فازهای نمونه‌های آسیاب کاری شده

نمونه	فاز ۱	A (Å)	V (Å <sup>۳</sup> )	فاز ۲	A (Å)	V (Å <sup>۳</sup> )
Sm <sub>1</sub>	Mn	۸/۹۱۴	۷۰۸	Ge	۵/۶۵۹	۱۸۱
Sm <sub>۵</sub>	Mn	۸/۹۳۱	۷۱۲	Ge	۵/۶۵۷	۱۸۱
Sm <sub>۱۵</sub>	Mn	۸/۹۳۶	۷۱۴	Ge	-	-

جدول ۴- متغیرهای شبکه و حجم سلول واحد شبکه فازهای نمونه‌های آسیاب کاری شده

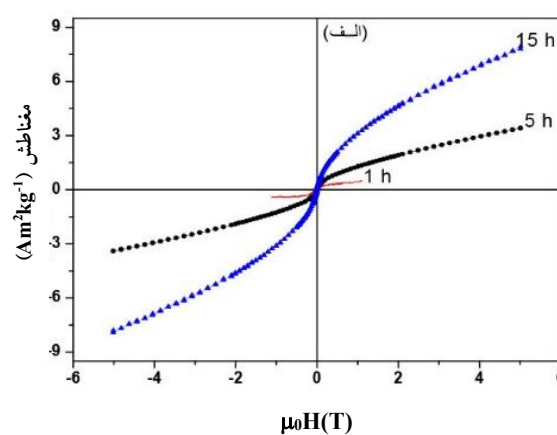
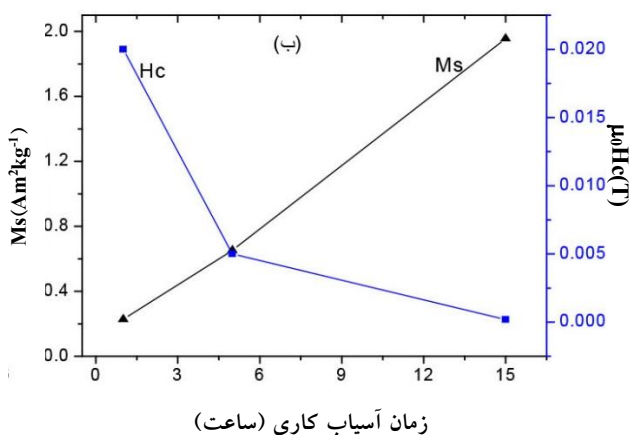
نمونه	فاز ۳	متغیر شبکه (Å)		
		C	B	A
Sm <sub>1</sub>	Mn <sub>11</sub> Ge <sub>8</sub>	۵/۰۹۱	۱۵/۸۶۹	۱۳/۲۱۴
Sm <sub>۵</sub>	Mn <sub>11</sub> Ge <sub>8</sub>	۵/۰۷۰	۱۵/۹۴۴	۱۳/۲۱۵
Sm <sub>۱۵</sub>	Mn <sub>11</sub> Ge <sub>8</sub>	۵/۱۰۱	۱۶/۰۳۹	۱۳/۳۳۸

Ge درصد بیش‌تری از نمونه را شامل می‌شوند و فاز مغناطیسی Mn<sub>11</sub>Ge<sub>8</sub> درصد کم‌تری از نمونه را تشکیل می‌دهد. با افزایش زمان آسیاب کاری فاز مغناطیسی Mn<sub>11</sub>Ge<sub>8</sub> افزایش می‌یابد که این افزایش فاز مغناطیسی Mn<sub>11</sub>Ge<sub>8</sub> با افزایش زمان آسیاب کاری می‌تواند علت افزایش مغناطش اشباع نمونه‌ها با افزایش زمان آسیاب کاری باشد. کاهش میدان وادارندگی با افزایش زمان آسیاب کاری به علت کاهش ناخالصی‌ها و مرزدهانه‌ها با افزایش زمان آسیاب کاری است. در واقع با افزایش زمان آسیاب کاری فاز اول و دوم (Mn و Ge) کاهش و فاز سوم یعنی فاز Mn<sub>11</sub>Ge<sub>8</sub> افزایش یافته است.

در ادامه برای بررسی تأثیر روش ساخت بر ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی، نمونه Mn<sub>2.5</sub>Ge با روش ذوب قوسی ساخته شد. فرایند تکمیلی، آسیاب کاری برای ساخت این نمونه در نظر گرفته شد و نمونه Sam نامیده شد. نمونه اشاره شده بعد از ۱۵ ساعت آسیاب کاری به صورت آمورف در آمد. این نمونه شامل محلول جامد عناصر Mn و Ge است و ساختار خاصی تشکیل نشده است. توجه به این نکته ضروری است که در فرایند آسیاب کاری پودرهای فلزی Mn و Ge با گذشت زمان این دو عنصر در هم نفوذ می‌کند و به صورت ساختار بلوری Mn<sub>11</sub>Ge<sub>8</sub> تشکیل می‌شود. در روش ذوب قوسی پودرهای اولیه

زمان آسیاب کاری می‌تواند به دلیل نامنظم شدن آلیاژ باشد. گزارش‌های مشابهی نیز برای افزایش متغیر شبکه با افزایش زمان آسیاب کاری توسط پژوهشگران برای Ni<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> [۱۳] و FeAl [۱۶] ارائه شده است. افزایش نواقص بلوری، موجب تغییر شکل آن‌ها می‌شود، برای همین در مناطق اطراف نواقص بلوری فاصله صفحات بلوری افزایش می‌یابد و باعث جابه‌جایی و تغییر موقعیت قله‌ها به سمت زوایای کم‌تر و افزایش در متغیر شبکه می‌شود. افزایش متغیر شبکه با افزایش زمان آسیاب کاری هم‌چنین می‌تواند به دلیل نشت ژرمانیوم داخل ساختار منگنز و Mn<sub>11</sub>Ge<sub>8</sub> باشد. اندازه متغیرهای شبکه در نمونه‌های مختلف تغییرات کمی دارد ولی به داده‌های گزارش شده در مراجع [۱۷-۱۹] نزدیک است.

برای مطالعه خواص مغناطیسی نمونه‌های آسیاب کاری شده حلقه‌های پسماند آن‌ها اندازه‌گیری شد. شکل ۴- الف نتایج این اندازه‌گیری را نشان می‌دهد. شکل ۴- ب رفتار میدان وادارندگی و مغناطش اشباع نمونه‌ها با زمان آسیاب کاری را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌کنیم مغناطش اشباع نمونه‌ها با افزایش زمان آسیاب کاری افزایش و میدان وادارندگی نمونه‌ها با افزایش زمان آسیاب کاری کاهش یافته است. در ساعت‌های اولیه فرایند آسیاب کاری دو فاز غیرمغناطیسی Mn و



شکل ۴- (الف) حلقه‌های پسماند نمونه‌های آسیاب‌کاری شده،  
(ب) تغییرات مغناطش اشباع و میدان وادارندگی نمونه‌های آسیاب‌کاری

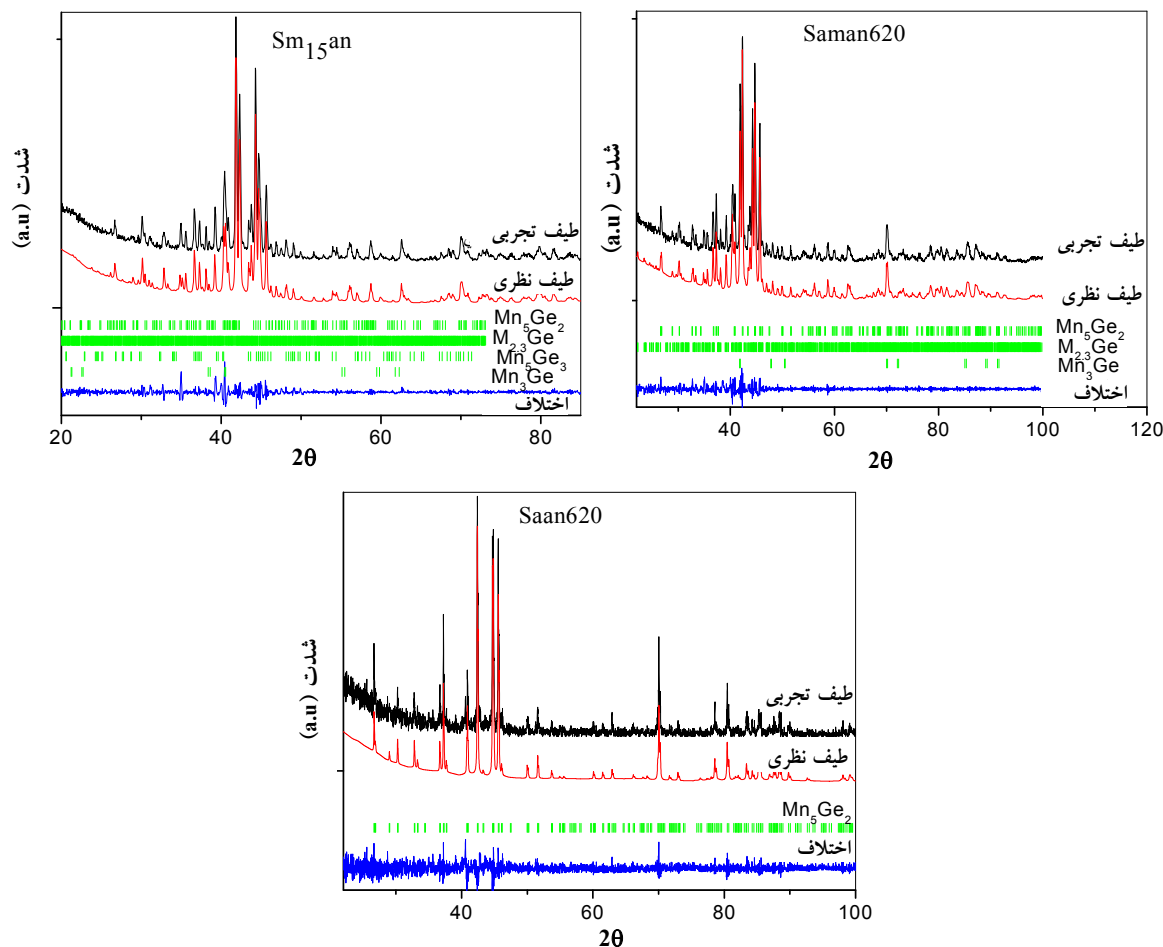
ساختار ذکر شده تبدیل می‌شود. تک فاز بودن نمونه با دقت بالایی با تحلیل ریتولد نشان داده شد. در مقابل ۱۵ ساعت آسیاب کردن نمونه حاصل از ذوب قوسی و بازپخت با شرایط مشابه نمونه قبل نتایج متفاوتی را حاصل می‌کند. در واقع در فرایند آسیاب‌کاری ترکیب  $Mn_{11}Ge_8$  فاز پایدار است به همین علت همه المان‌های  $Mn_{2.5}Ge$  در حالت خود باقی نمی‌مانند و منگنز از تعدادی المان‌های نمونه خارج می‌شود و به المان کناری نفوذ می‌کند. در نتیجه پس از بازپخت، ۴۸ درصد از نمونه را ترکیب  $Mn_5Ge_2$  که در دمای بالا پایدار است، تشکیل می‌دهد و حجمی از نمونه که مقدار منگنز آن‌ها بیش‌تر یا کم‌تر از ۲/۵ است دو ترکیب  $Mn_3Ge$  و  $Mn_{2.3}Ge$  را تشکیل می‌دهند. ترکیب  $Mn_5Ge_3$  به علت اینکه مقدار منگنز آن خیلی کم‌تر از ۲/۵ است تشکیل نمی‌شود. وقتی نمونه ۱۵ ساعت آسیاب‌کاری شده ( $Sm_{15}$ ) در دمای  $620^\circ$  درجه سانتی‌گراد و به مدت ۶۶ ساعت بازپخت داده شود نمونه  $Sm_{15}an$  حاصل می‌شود. در نمونه  $Sm_{15}$  فازهای  $Mn$  و  $Mn_{11}Ge_8$  وجود دارند. در اثر بازپخت منگنز نشت پیدا کرده وارد  $Mn_{11}Ge_8$  می‌شود، هم‌چنین  $Ge$  از  $Mn_{11}Ge_8$  خارج می‌شود و فاز پایدار  $Mn_5Ge_2$  در دمای بالا تشکیل می‌شود که بیشترین درصد نمونه را شامل می‌شود. بسته به غلظت نسبی منگنز در حجمی از نمونه که مقدار منگنز آن‌ها بیش‌تر یا کم‌تر از ۲/۵ است دو ترکیب  $Mn_{2.3}Ge$  و

ذوب و در هم حل می‌شوند و ساختار مشخصی تشکیل نمی‌شود. احتمالاً اگر نمونه ساخته شده به روش ذوب قوسی را به مدت طولانی مثلاً حدود ۴۰ ساعت آسیاب شود، فاز پایدار  $Mn_{11}Ge_8$  تشکیل می‌شود.

در ادامه برای بررسی تأثیر بازپخت بر فرایند تشکیل فاز و ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی، نمونه‌های  $Sm_{15}an$  و  $Saan620$  و  $Saman620$  ساخته شد. شکل ۵ طیف XRD و تحلیل ریتولد این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از طیف XRD و تحلیل ریتولد نمونه‌ها در جدول ۵ خلاصه شده است.

ساختار ترکیب  $Mn_5Ge_2$  اورتورومبیک با گروه فضایی  $Ibam$  و ساختار ترکیب  $Mn_{2.3}Ge$  اورتورومبیک و گروه فضایی  $Pmmm$  و ساختار ترکیب  $Mn_5Ge_3$  هگزاگونال و گروه فضایی  $P63/mcm$  هستند. فاز دیگر به ترکیب  $Mn_3Ge$  با ساختار  $Do_{22}$  (تتراگونال) و گروه فضایی  $I4/mmm$  مربوط می‌شود.

وقتی پودر فلزی  $Mn$  و  $Ge$  با نسبت مولی ۲/۵ به ۱ تحت فرایند ذوب قوسی قرار گیرد محلولی از  $Mn_{2.5}Ge$  به صورت آمورف حاصل می‌شود. در هر المان دلخواه از این محصول موسوم به  $Sm, Sa$  و  $Ge$  با نسبت ۲/۵ به ۱ وجود دارند. نتایج نشان داد نمونه  $Sa$  که در دمای  $620^\circ$  درجه سانتی‌گراد و به مدت ۶۶ ساعت بازپخت شده است به ترکیب  $Mn_5Ge_2$  با



شکل ۵- تحلیل ریتولد نمونه‌های  $Sm_{15}an$  و  $Saan620$  و  $Saman620$

جدول ۵- درصد جرمی فازهای نمونه‌های  $Mn_{2.5}Ge$  بازپختی

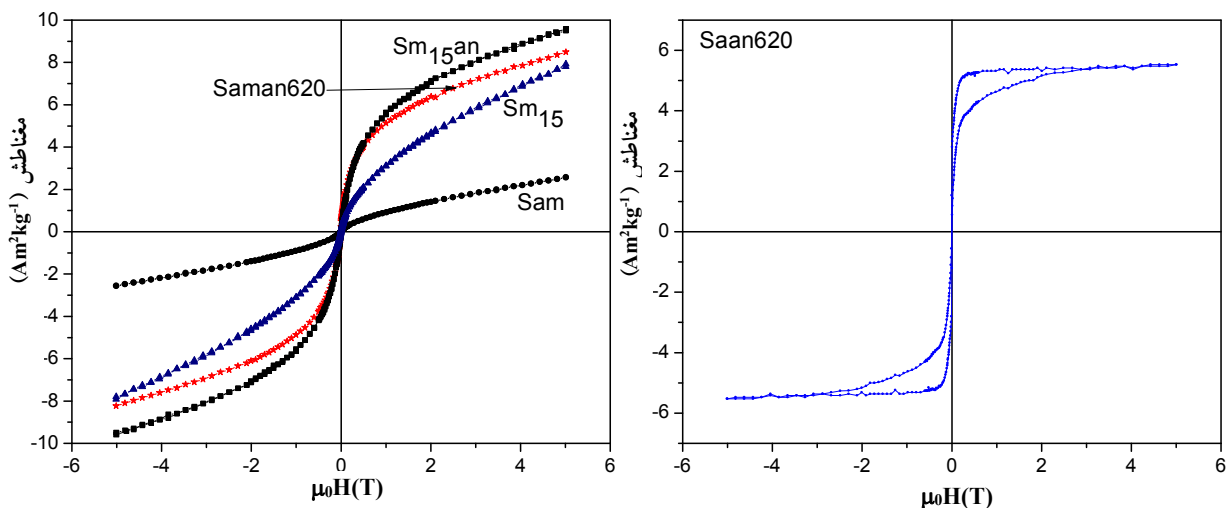
$Mn_3Ge$	$Mn_5Ge_3$	$Mn_{2.3}Ge$	$Mn_5Ge_2$	درصد جرمی نمونه
-	-	-	۱۰۰	Saan620
۱۸	-	۳۴	۴۸	Saman620
۸	۱۱	۳۸	۴۳	$Sm_{15}an$

می‌شود.

متغیرهای شبکه فازهای مختلف نمونه‌ها از تحلیل ریتولد به دست آمد. اندازه متغیرهای شبکه فازهای مختلف این نمونه‌ها به داده‌های گزارش شده در مرجع [۱۸] نزدیک است. شکل ۶ حلقه‌های پسماند نمونه‌های  $Mn_{2.5}Ge$  را نشان

$Mn_3Ge$  نیز تشکیل می‌شوند. در این نمونه منگنز در اثر باز پخت در ترکیب  $Mn_{11}Ge_8$  نشت پیدا می‌کند و  $Ge$  نشت کرده از  $Mn_{11}Ge_8$  خارج می‌شود. در نتیجه امکان تشکیل ترکیب  $Mn_5Ge_3$  با مقدار منگنز کم وجود دارد. اگر زمان بازپخت افزایش یابد احتمالاً این ترکیب حذف و به سه فاز دیگر تبدیل



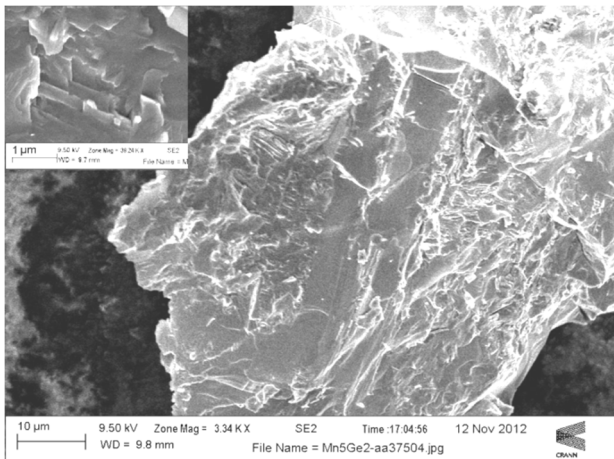


شکل ۶- حلقه‌های پسماند های  $Mn_{2.5}Ge$

و در فواصل کوچک‌تر دوباره تمایل به برهم‌کنش فرومغناطیس می‌شود [۲۴]. از آن‌جا که چینش اتم‌های منگنز و فاصله نسبی بین آن‌ها در ساختارهای مختلف متفاوت است، اختلاف در مغناطش اشباع این ترکیبات به نوع ساختار بلوری آن‌ها کاملاً وابسته است. در اثر بازپخت دو فاز غیرمغناطیسی Mn و Ge و فاز  $Mn_{11}Ge_8$  با خاصیت مغناطیسی کم، در نمونه‌های آسیاب‌کاری حذف و فازهای جدید  $Mn_3Ge$  و  $Mn_5Ge_2$  و  $Mn_5Ge_3$  با مغناطش اشباع بزرگ‌تر ایجاد شده است. در نتیجه با بازپخت نمونه‌ها، مغناطش اشباع افزایش یافته است. میدان وادارندگی نمونه نیز در اثر بازپخت افزایش یافته است که این افزایش را می‌توان به وجود فاز  $Mn_3Ge$  با ساختار تتراگونالی و خاصیت ناهمسان‌گردی مغناطوبلوری نسبت داد. ماتسو و همکارانش مقدار این وادارندگی ساختارهای چند لایه‌ای با حضور ساختاری مشابه را ۰/۰۴ تسلا گزارش کرده‌اند [۲۵].

داده‌های جدول ۶ گواه بر این است که نمونه بازپخت شده (نمونه  $Sm_{15}an$ ) مغناطش اشباع بزرگ‌تری نسبت به دیگر نمونه‌های ( $Sm_{15}$  و  $Sam$  و  $Saman620$ ) دارد که علت این امر وجود فاز  $Mn_5Ge_3$  با مغناطش اشباع بزرگ‌تر در نمونه  $Sm_{15}an$  است. نمونه  $Saman620$  میدان وادارندگی بزرگ‌تری نسبت به نمونه‌های  $Sm_{15}$  و  $Sm_{15}an$  و  $Sam$  دارد که علت آن وجود فاز  $Mn_3Ge$  با ساختار تتراگونالی و خاصیت ناهمسان‌گردی

می‌دهد. متغیرهای مغناطیسی نمونه‌های مورد نظر در جدول ۶ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در اثر بازپخت، مغناطش اشباع نمونه افزایش یافته است. در نمونه‌های ساخته شده به روش ذوب قوسی مغناطش اشباع گزارش شده در ترکیب  $Mn_{11}Ge_8$  برابر  $1/8 (kgAm^{-2})$  [۲۱]، در ترکیب  $Mn_5Ge_3$  برابر  $147 (kgAm^{-2})$  [۲۲]، در ترکیب  $Mn_3Ge$  برابر  $18/8 (kgAm^{-2})$  [۲۳] و در ترکیب  $Mn_5Ge_2$  برابر  $4 (kgAm^{-2})$  [۱۵ و ۲۳] است. از آن‌جا که اتم Ge به عناصر گروه اصلی جدول تناوبی مربوط می‌شود، انتظار رفتار مغناطیسی از آن نیست. بر اساس مطالعات نظری نیز مقدار گشتاور مغناطیسی موضعی اتم ژرمانیوم در مقایسه با منگنز ناچیز است [۶]. در واقع مغناطش کل از برآیند گشتاور مغناطیسی موضعی اتم‌های منگنز حاصل می‌شود. برهم‌کنش پیشنهاد شده بین اتم‌های منگنز که قادر به توضیح رفتار مغناطیسی این ترکیبات باشد از نوع تبدالی غیرمستقیم است. در این نوع برهم‌کنش علاوه بر وابستگی قدرت برهم‌کنش به فاصله اتم‌ها، جهت‌گیری نسبی گشتاور اتم‌ها بسته به میزان فاصله ممکن است به صورت موازی یا پادموازی باشد. در واقع اتم‌های منگنز در فواصل بیش‌تر از ۲۹۰ پیکومتر تمایل به برهم‌کنش فرومغناطیس دارند و با مقدار گشتاور مغناطیسی تا مقدار ۴ مگنتون بوهر است. در بازه ۲۵۰ تا ۲۸۰ پیکومتر نوع برهم‌کنش به پادفرومغناطیس تغییر می‌کند



شکل ۷- تصویر SEM از نمونه حاصل از فرایند ذوب قوسی و بازپخت در دمای ۳۷۵ درجه سانتی گراد

نشان دهنده تشکیل فاز  $Mn_{11}Ge_8$  در طول فرایند آسیابکاری است. با افزایش زمان آسیابکاری در نمونه ۱۵ ساعت آسیابکاری شده، Ge حذف و تنها دو فاز  $Mn$  و  $Mn_{11}Ge_8$  مشاهده شده است. برای هر سه فاز با افزایش زمان آسیابکاری اندازه بلورکها کوچکتر می شود. برای هر سه فاز اندازه حجم یاخته با افزایش زمان آسیابکاری یک روند افزایشی دارد. مغناطش اشباع و باقیماندگی نمونه ها با افزایش زمان آسیابکاری افزایش و میدان وادارندگی نمونه ها با افزایش زمان آسیابکاری کاهش یافته است.

بازپخت نمونه ۱۵ ساعت آسیابکاری شده در دمای ۶۲۰ درجه سانتی گراد به حذف  $Mn$  و  $Mn_{11}Ge_8$  و ظهور فازهای جدید  $Mn_3Ge$  و  $Mn_5Ge_2$  و  $Mn_5Ge_3$  و  $Mn_{2.3}Ge$  منجر شد. فاز جدید  $Mn_5Ge_2$  با ساختار اورتورومبیک و گروه فضایی  $Ibam$ ، فاز پایدار و غالب است. افزایش مغناطش اشباع نمونه بازپختی به شکل گیری فازهای مغناطیسی جدید و افزایش میدان وادارندگی به فاز  $Mn_3Ge$  با ساختار تتراگونال نسبت داده شده است.

نمونه بازپخت شده  $Sm_{1.5}an$  مغناطش اشباع بزرگتری نسبت به دیگر نمونه ها دارد که علت این امر وجود فاز  $Mn_5Ge_3$  با مغناطش اشباع بزرگتر است. نمونه  $Saman620$  میدان وادارندگی بزرگتری نسبت به نمونه های  $Sm_{1.5}$  و

مغناطوبلوری است. درصد فاز  $Mn_3Ge$  در نمونه  $Saman620$  دو برابر درصد این فاز در نمونه  $Sm_{1.5}an$  است و در دو نمونه دیگر نیز این فاز وجود ندارد. در نتیجه نمونه  $Saman620$  میدان وادارندگی بزرگتری نسبت به نمونه های  $Sm_{1.5}$  و  $Sm_{1.5}an$  و  $Sam$  دارد.

مغناطش اشباع و میدان وادارندگی نمونه آمورف شده ( $Sam$ ) کم تر از مغناطش اشباع و میدان وادارندگی نمونه های آسیابکاری شده و بازپخت شده ( $Sm_{1.5}$  و  $Sm_{1.5}an$  و  $Saman620$ ) است که علت این امر تشکیل نشدن فازهای مغناطیسی  $Ge-Mn$  در این نمونه است. نکته دیگر اینکه مغناطش اشباع و باقی ماندگی و میدان وادارندگی نمونه تک فاز  $Saman620$  نسبت به نمونه  $Saman620$  بزرگتر است. هم چنین یک پسماند تقریباً بزرگ در منحنی مغناطش نمونه  $Saan620$  ساخته شده به روش ذوب قوسی مشاهده می شود که قابل توجه است.

در نهایت برای بررسی تأثیر دمای بازپخت بر فرایند تشکیل فاز و ویژگی های ساختاری نمونه ها، نمونه  $Saan375$  ساخته شد. نمونه حاصل از ذوب قوسی برای مدت ۱۴ روز در دمای ۳۷۵ درجه سانتی گراد تحت خلاء پخت شد. علت انتخاب این شرایط دمایی مشاهده یک وادارندگی بزرگ در نمونه های  $Mn-Ga$  ساخته شده به روش مشابه است. نتایج حاصل از طیف XRD و تحلیل ریتولد نشان داد این نمونه تک فاز نیست و از سه فاز  $Mn_3Ge$ ،  $Mn_5Ge_3$ ،  $Mn_5Ge_2$  با درصدهای تقریبی به ترتیب ۲۸، ۳۹ و ۳۳ درصد تشکیل شده است. تصویر SEM مربوط به این نمونه در شکل ۷ نشان داده شده است.

#### ۴- نتیجه گیری

نتایج نشان داد نمونه های  $Mn_{2.5}Ge$  ساخته شده به روش آلیاژی سازی مکانیکی سه فازی اند. فازهای موجود  $Ge$ ،  $Mn$  و  $Mn_{11}Ge_8$  هستند. فاز پایدار در فرایند آسیابکاری ترکیب  $Mn_{11}Ge_8$  با ساختار اورتورومبیک است. با افزایش زمان آسیابکاری درصد فاز  $Mn_{11}Ge_8$  افزایش یافته است که

620Saman) است و دلیل آن تشکیل نشدن فاز مغناطیسی  $Mn_5Ge_2$  و  $Mn_3Ge$  و  $Mn_5Ge_3$  و  $Mn_11Ge_8$  در نمونه Sam است. یک پسماند تقریباً بزرگ در منحنی مغناطش نمونه 620Saan ساخته شده به روش ذوب قوسی مشاهده می شود که قابل توجه است.

Sm<sub>15</sub>an و Sam دارد که علت آن وجود فاز  $Mn_3Ge$  با ساختار تراگونالی و خاصیت ناهمسان گردی مغناطوبلوری است. مغناطش اشباع و میدان وادارندگی نمونه آمورف شده (Sam) کم تر از مغناطش اشباع و میدان وادارندگی نمونه های آسیاب کاری شده و بازپخت شده (Sm<sub>15</sub> و Sm<sub>15</sub>an) است.

## واژه نامه

- |                      |                    |                        |
|----------------------|--------------------|------------------------|
| 1. Heusler compounds | 4. magneto-optical | 7. mechanical alloying |
| 2. intermetallic     | 5. spintronics     | 8. arc-melting         |
| 3. half-metallic     | 6. coercivity      |                        |

## مراجع

- Felser, C., Fecher, G. H. and Balke, B., "Spintronics: A Challenge for Materials Science and Solid-State Chemistry", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 46, pp. 668-699, 2007.
- Carey, R., Newman, D. M. and Wears, M. L., "Giant Low-Temperature Enhancement of Magneto-Optic Kerr effects in PtMnSb", *Physical Review B*, Vol. 62, p. 1520, 2000.
- De Groot, R. A., Mueller, F. M., Van Engen, P. G. and Buschow, K. H. J., "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets", *Physical Review Letters*, Vol. 50, p. 2024, 1983.
- Brown, P. J., Crangle, J., Kanomata, T., Matsumoto, M., Neumann, K. U., Ouladdiaf, B. and Ziebeck, K. R. A., "The Crystal Structure and Phase Transitions of the Magnetic Shape Memory Compound Ni<sub>2</sub>MnGa", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 14, p. 10159, 2002.
- Pons, J., Segui, C., Chernenko, V. A., Cesari, E., Ochin, P. and Portier, R., "Transformation and Ageing Behaviour of Melt-Spun Ni-Mn-Ga Shape Memory Alloys", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 273, pp. 315-319, 1999.
- 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, p. 174103, 2011.
- Dung, D. D., Yun, W. S., Hwang, Y., Feng, W., Hong, S. C. and Cho, S., "Electron Mediated/Enhanced Ferromagnetism in a Hydrogen-Annealed Mn: Ge Magnetic Semiconductor", *Journal of Applied Physics*, Vol. 109, p. 063912, 2011.
- Le, T. G., Dau, M. T., Le Thanh, V., Nam, D. N. H., Petit, M., Michez, L. A. and Nguyen, M. A., "Growth Competition between Semiconducting Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub> Nanocolumns and Metallic Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> Clusters", *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 3, p. 025007, 2012.
- Kanazawa, N., Onose, Y., Arima, T., Okuyama, D., Ohoyama, K., Wakimoto, S. and Tokura, Y., "Large Topological Hall Effect in a Short-Period Helimagnet MnGe", *Physical review letters*, Vol. 106, p. 156603, 2011.
- سبحانی، ر.، حکیمی، م.، خواجه امینیان، م. و کاملی، پ.، "مطالعه ویژگی های ساختاری و مغناطیسی نمونه های  $Mn_3Ge$  ساخته شده به روش آلیاژسازی مکانیکی و بازپخت" دوازدهمین کنفرانس فیزیک ماده چگال ایران، دانشگاه صنعتی اصفهان، ص ۲۷۵، ۱۳۹۳.
- Winterlik, J., Balke, B., Fecher, G. H., Felser, C., Alves, M. C., Bernardi, F. and Morais, J., "Structural, Electronic, and Magnetic Properties of Tetragonal Mn<sub>3-x</sub>Ga: Experiments and First-Principles Calculations", *Physical Review B*, Vol. 77, p. 054406, 2008.
- 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, p. 2504, 2007.
- Guittoum, A., Layadi, A., Bourzami, A., Tafat, H., Souami, N., Boutarfaia, S. and Lacour, D., "X-ray Diffraction, Microstructure, Mössbauer and Magnetization Studies of Nanostructured Fe<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> Alloy Prepared by Mechanical Alloying", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 320, pp. 1385-1392, 2008.
- Eckert, J., Holzer, J. C., Krill III, C. E. and Johnson, W. L., "Mechanically Driven Alloying and Grain Size Changes in Nanocrystalline Fe-Cu Powders", *Journal of applied physics*, Vol. 73, pp. 2794-2802,

- 1993.
15. Yamada, N., Funahashi, S., Izumi, F., Ikegame, M. and Ohoyama, T., "Magnetic Structure of Intermetallic Compound K-Mn<sub>5</sub>Ge<sub>2</sub>", *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 56, pp. 4107-4112, 1987.
  16. Oleszak, D. and Shingu, P. H., "Mechanical Alloying in the Fe-Al System", *Materials Science and Engineering: A*, 181, pp. 1217-1221, 1994.
  17. Lawson, A. C., Larson, A. C., Aronson, M. C., Johnson, S., Fisk, Z., Canfield, P. C. and Von Dreele, R. B., "Magnetic and Crystallographic Order in  $\alpha$ -Manganese", *Journal of Applied Physics*, Vol. 76, pp. 7049-7051, 1994.
  18. Eckerlin, P. and Kandler, H., "References for In Structure Data of Elements and Intermetallic Phases", *Springer Berlin Heidelberg*, pp. 31-40, 1971.
  19. Ohba, T., Watanabe, N. and Komura, Y., "Temperature Dependence of the Lattice Constants and the Structure of Mn<sub>11</sub>Ge<sub>8</sub> at 295 and 116 K", *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, Vol. 40, pp. 351-354, 1984.
  20. Villars, P., Calvert, L. D. and Pearson, W. B., "Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases", Volumes 1, 2, 3, *American Society for Metals*, pp. 3258, 1985.
  21. Yamada, N., Maeda, K., Usami, Y. and Ohoyama, T., "Magnetic Properties of Intermetallic Compound Mn<sub>11</sub>Ge<sub>8</sub>", *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 55, pp. 3721-3724, 1986.
  22. Forsyth, J. B. and Brown, P. J., "The Spatial Distribution of Magnetisation Density in Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 2, p. 2713, 1990.
  23. Yamada, N., "Atomic Magnetic Moment and Exchange Interaction between Mn Atoms in Intermetallic Compounds in Mn-Ge System", *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 59, pp. 273-288, 1990.
  24. Kurt H., Rode K., Venkatesan M., Stamenov P., and Coey J. M. D., "High Spin Polarization in Epitaxial Films of Ferrimagnetic Mn<sub>3</sub>Ga", *Physical Review B*, Vol. 83, p. 020405(R), 2011.
  25. Matsui T., Shigematsu M., Mino S., Tsuda H., Mabuchi H., Morii K., "Formation of Unknown Magnetic Phase by Solid State Reaction of Thin Multilayered Films of 75 at %Mn-25 at %Ge", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 192, pp. 247-252, 1999.