

MASTER

Onderzoeken aan een intermetallische ferrimagnetische stof met een kompensatiepunt

van Summeren, P.J.H.A.M.

Award date:
1966

[Link to publication](#)

Disclaimer

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

AFDELING DER TECHNISCHE NATUURKUNDE

SECTIE MATERIAALKUNDE

ONDERZOEKINGEN

AAN EEN INTERMETALLISCHE FERRIMAGNETISCHE STOF
MET EEN KOMPENSATIEPUNT

P.J.H.A.M. van Summeren

Verslag van het afstudeerwerk, verricht bij
prof.C. Zwikker, ter verkrijging van de
titel ingenieur in de Technische Natuurkunde.

1 juli 1966

TECHNISCHE HOGESCHOOL EINDHOVEN

INHOUDSOPGAVE

1. Inleiding
2. Literatuur, blz. 1
3. De bereiding van het Mangaan, blz. 25
4. De bereiding van het Mn_5Ge_2 , blz. 35
5. Appendix, blz. 43

INLEIDING

In het algemeen kan men ferrimagnetisme van een stof verklaren door aan te nemen dat deze stof bestaat uit meerdere deelroosters die magnetisch niet equivalent zijn. Neël gaf in 1948 (1) een beschouwing over de soorten ferrimagnetisme die kunnen optreden. Hij voorspelde daarbij onder andere dat de technische verzadigingsmagnetisatie van een ferrimagnetisch materiaal bij een bepaalde temperatuur - ongelijk aan de Curietemperatuur - toch nul werd. Bij deze temperatuur compenseren de roosters elkaar. Het punt waarbij dit optreedt noemt men compensatiepunt.

In 1953 vonden E.W. Gorter en J.A. Schulkes (2) voor het eerst een compensatiepunt aan een Li-Cr ferriet ($\text{Li}_{0,5} \text{Cr}_{1,25} \text{Fe}_{1,25} \text{O}_4$). Sindsdien heeft men ferrieten kunnen maken waarbij men het compensatiepunt over een groot temperatuurgebied kan variëren - simpel door de samenstelling van de ferrieten een kleine wijziging te geven.

In 1960 vonden Ko Yasukochi, Kazuo Kanematsu en Tetuo Ohoyama (3) bij hun onderzoekingen aan verbindingen van de IV_b groep met de overgangsmetalen ook een compensatiepunt. Het betrof hier echter een intermetallische verbinding Mn_5Ge_2 .

Van 1962 tot 1964 onderzochten S.S. Levina, V.N. Novogradskii en I.G. Fakidov (4) het elektrische en magnetische gedrag van Mn_5Ge_2 .

Het feit dat Mn_5Ge_2 tot nu toe de enigste intermetallische verbinding is met een compensatiepunt, gaf er aanleiding toe onderzoekingen aan deze stof te doen.

LITERATUUR

De eersten die onderzoeken gedaan hebben aan het Mn-Ge systeem zijn U. Zwicker, E. Jahn en K. Schubert (5). Het diagram Mn-Ge getekend in figuur 1 is van K. Schubert. De volgende feiten worden daarbij vermeld:

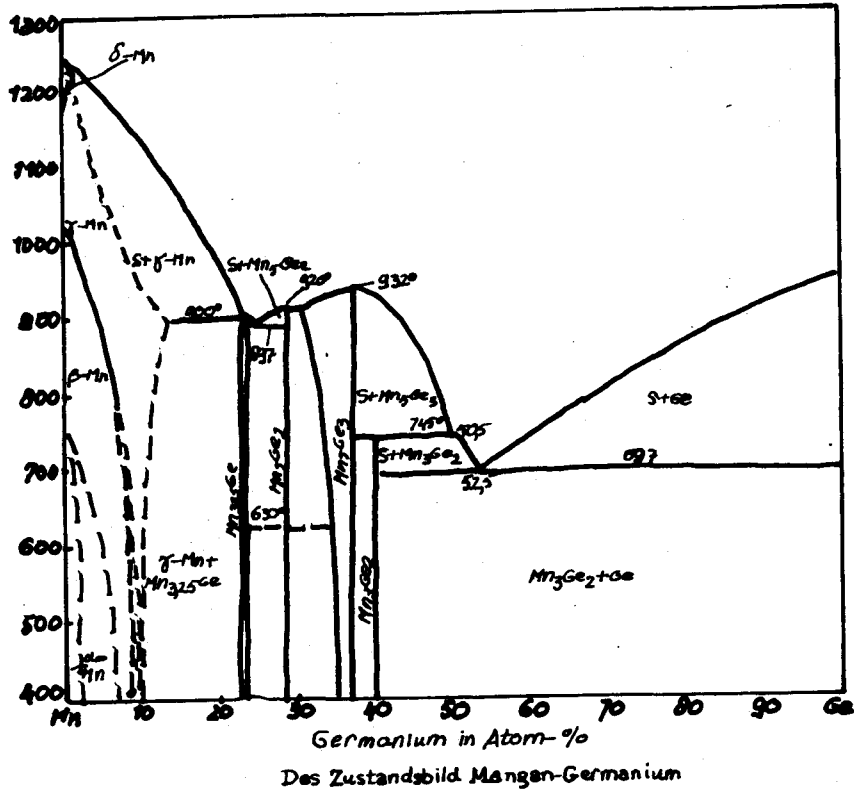
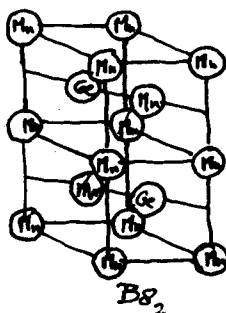


fig 1.

1. $Mn_{3,25}Ge$: De kristalstructuur is als volgt:
 Do_{19} met $a = 5,336 \pm 5 \text{ \AA}$ $c = 4,365 \pm 5 \text{ \AA}$
2. Mn_5Ge_2 : B_8 structuur (deze is isomorf met Ni As)
3. Mn_3Ge_3 : De structuur hiervan is niet gevonden door Schubert. L. Castellitz toonde aan dat deze structuur van het type D_{88} is met $a = 7,170 \text{ k X}$ en $c = 5,043 \text{ k X}$.

Hames, Eppelsheimer (6), Zwicker e.a. vonden dat Mn_5Ge_3 en Mn_5Ge_2 sterk ferromagnetisch waren. Er werd door hen geen enkele kwantitatieve meting uitgevoerd.

Quigg, Conard en Libsch (7) echter maten wel kwantitatief. Hun metingen zijn in tabel 1 weergegeven.



Tabel 1

Mn_5Ge_2	$(B-H)_{max}$ H = 4000 gauss	Mn_5Ge_3	$(B-H)_{max}$ H = 4000 gauss	B_r gauss	H_c oerstedt
	213		1450	90	29
	260		1180	60	24
	222		1260	30	24
	209		1300	60	26
	225				

Men moet echter niet te veel waarde hechten aan hun metingen aangezien hun samples niet homogeen waren. Dit bleek uit het röntgenonderzoek. Bovendien waren de samples poreus.

Sinds 1956 zijn in Rusland een aantal metaalkundigen bezig Mn-Ge legeringen te onderzoeken. S.G. Fakidov, N.P. Gradhdankina en V.N. Novogradskii (8) ontdekten dat behalve Mn_5Ge_2 en Mn_5Ge_3 ook Mn_3Ge_2 ferromagnetisch was.

Zij vonden dat er twee ferromagnetische overgangen waren: $\theta_{f1} = -185^{\circ}\text{C}$ en $\theta_{f2} = -12^{\circ}\text{C}$. Fakidov en Margulin onderzochten in 1957 de Mn-Ge legering met 70% Ge. In 1958 ging men het systeem Mn_3Ge_2 -Ge onderzoeken. Het aantal atoomprocenten Ge werd opgevoerd tot er 100% Ge aanwezig was. Zij ontdekten daarbij dat naarmate het aantal atoomprocenten Ge toenam de susceptibiliteit afnam. (fig. 3) Dit komt omdat Ge diamagnetisch is en Mn_3Ge_2 niet.

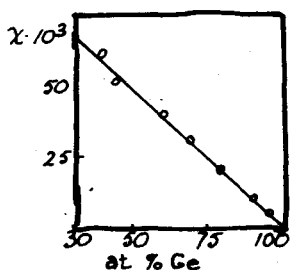


fig. 3

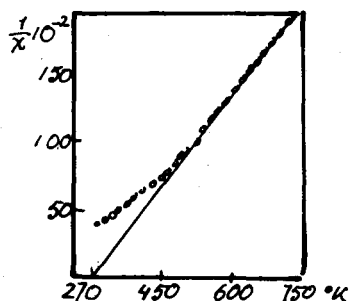


fig 4

Tabel 2

At % Ge	Phase content calculated from the constitution diagram (%)	Phase content calculated from the curve in fig. 3 (%)	Magnetic susceptibility of alloys at $420^{\circ}\text{C} \times 10^3$
40	100.0	100.0	58.5
45	91.0	91.0	33.0
60	62.5	63.0	37.5
70	45.0	49.5	29.4
80	32.0	32.4	19.0
90	14.0	14.5	8.5
95	8.5	6.7	3.9

Het lineaire verband dat bestaat in fig. 3 is niet helemaal gerechtvaardigd, omdat de samenstellingen die 40 en 45 at % Ge bevatten niet alleen bestaan uit Mn_3Ge_2 en Ge. Er werd ook Mn_5Ge_3 gekonstateerd. Mn_5Ge_3 is paramagnetisch boven $304^\circ K$. Men kon deze invloed niet in rekening brengen omdat omdat men niet in staat was Mn_5Ge_3 te maken. Zij vonden tevens dat in Mn_3Ge_2 het Mn $2,5\mu_B$ per atoom bevatte. Ook onderzochten zij de technische verzadigingsmagnetisatie als functie van de temperatuur en het gedrag onder invloed van het veld. (fig. 5 en 6)

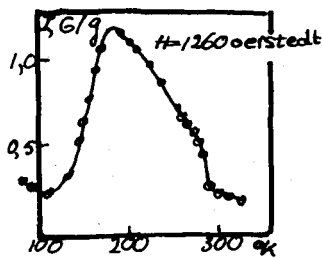


fig. 5

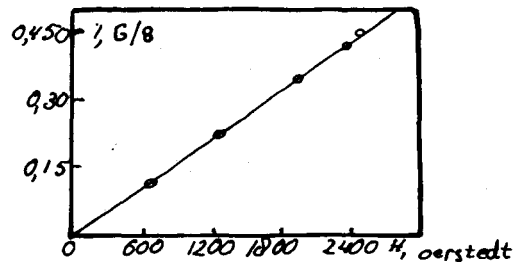


fig. 6

Zij vonden een Curiepunt van $283^\circ K$. Ook konstateerden zij dat de scherpe piek bij $113^\circ K$ te wijten is aan een 1e orde overgang.

De onderzoekingen die in Rusland plaatsvonden werden ook in Japan uitgevoerd. Hier onderzochten K. Yasukochi, T. Ohoyama en K. Kanematsu (3, 10, 11, 12, 13, 14, 15) het Mn-Ge systeem. Zij bereidden hun stoffen als volgt: poeders van Germanium (99,99999%) en elektrolytisch Mn (99,9%) werden in de gewenste hoeveelheden gemengd. Dit werd in een aluminiumoxyde schuitje gedaan. Vervolgens werd het geheel ingesloten in een geëvacueerde kwartsbuis. Deze procedure werd gevolgd om de volgende reden:

Zou het Mn_5Ge_2 in kwarts zitten dan zou bij de overgang van de vloeibare naar de vaste toestand van Mn_5Ge_2 de kwartsampul kapot gaan. Het mengsel werd gesmolten bij $1150^{\circ}C$. Vervolgens werd het twee dagen op 800° gehomogeniseerd. Daarna werd het in water afgeschrokken. De stukken die dan verkregen werden, werden vervolgens 48 uur op $700^{\circ}C$ getemperd en hierna meer dan tien dagen op 450° gehouden. Tenslotte werd het weer afgeschrokken. Het röntgenonderzoek werd verricht met Fe $K\alpha$ en Cu $K\alpha$ straling. Yasukochi e.a. onderzochten meer dan 10 samenstellingen in het gebied 21,8 - 35,7 at % Ge. Hun onderzoekingen brachten het volgende aan het licht wat betreft de structuur.

1. $Mn_{3,25}Ge$ heeft twee fasen: een hogetemperatuurfase (ϵ) en een lage temperatuurfase (ϵ_1). De stof $Mn_{3,25}Ge$ bestaat van 22-23,5 at % Ge.

De structuur van de ϵ -fase is A_3 (fig. 7).

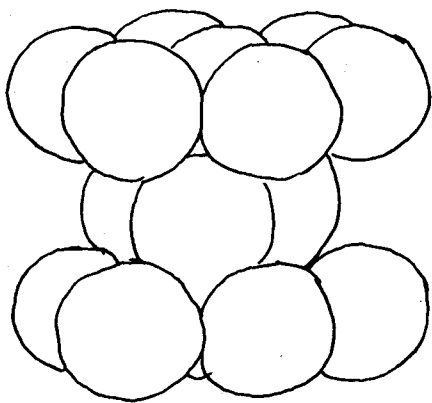


fig 7

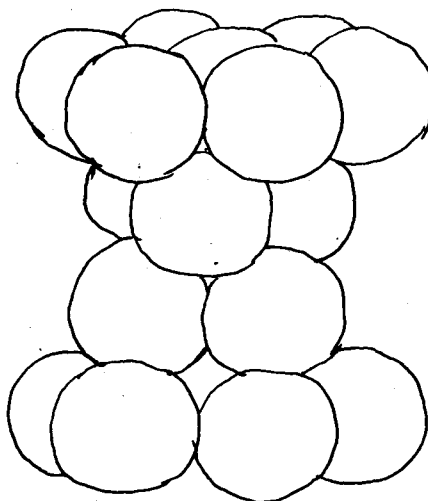


fig 8

Aan de germaniumrijke kant geldt: $a=2,67_2 \text{ \AA}$ $c=4,31_0 \text{ \AA}$;
aan de mangaanrijke kant: $a=2,66_7 \text{ \AA}$ $c=4,31_8 \text{ \AA}$.

Dit klopt gedeeltelijk met U. Zwickers resultaten.

Er werden echter geen superstructuurlijnen waargenomen, zelfs niet na een week temperen op 650°C . $\text{Mn}_{3,25}\text{Ge}$ heeft 2 atomen per eenheidscel. De ϵ_1 -fase werd verkregen door het sample te temperen beneden de 500°C . De structuur is A_6 (zie fig. 8): $a = 3,80_8 \text{ \AA}$ en $c = 3,61_8 \text{ \AA}$. Er zijn nu 4 atomen per eenheidscel. De overgang van werd niet verkregen door normaal afkoelen maar door het sample eerst af te schrikken tot kamertemperatuur en vervolgens te temperen op 450°C .

2. De η -fase (Mn_5Ge_3) had de D_{8_8} structuur. De waarden van c en a zijn in overeenstemming met die van Castellitz.
3. De fase van $\text{Mn}_{2,65}\text{Ge}$ (ζ -fase) had een B_{8_2} structuur:

$a=7,18_6$ en $c = 13,0_8 \text{ \AA}$. De sterke diffraktielijnen kunnen worden geïndiceerd met $a' = \frac{a}{\sqrt{3}} = 4,15 \text{ \AA}$ en $c' = \frac{c}{2,5} = 5,23 \text{ \AA}$.

Tabel 3

$d^{-2} (\text{ \AA}^{-2})$ obs.	I	h k l	$d^{-2} (\text{ \AA}^{-2})$ c l
0,0831	w	1,1,1	0,0833
0,0936	w	0,0,4	0,0936
0,1004	s	1,1,2	0,1009
0,1201	v v w	1,0,4	0,1194
0,1269	v v w	2,0,2	0,1267
0,1717	v w	1,1,4	0,1710
0,1877	w	2,1,1	0,1866
0,1964	m	2,0,4	0,1966

$d^{-2} (\text{Å}^{-2})_{\text{obs}}$	I	h k l	$d^{-2} (\text{Å}^{-2})_{\text{c}} \quad l$
0,2239	v s	1,1,5	0,2236
0,2321	v s	3,0,0	0,2324
0,2751	m	2,1,4	0,2743
0,2887	m	1,1,6	0,2880
0,3143	w	(2,0,6 2,2,1	0,3138
0,3257	w	3,0,4	0,3157
0,4560	s	2,2,5	0,4560
0,5211	w	2,2,6	0,5204
0,5456	v w	3,1,6.	0,5462
0,5656	w	4,1,2	0,5657
0,5841	m	(3,2,4 0,0,10	0,5842 0,5847
0,6871	s	2,0,10 4,1,5	0,6880 0,6884
0,6955	s	3,3,0	0,6972
0,7664	m	2,1,10	0,7655
0,7921	m	5,0,5	0,7917
0,8081	v v w	5,1,1	0,8063
0,8187	s	4,2,4	0,8166
0,9321	s	6,0,0	0,9296

De intensiteiten wijzen erop dat ζ - $\text{Mn}_{2,65}\text{Ge}$ zeer veel lijkt op het B8_2 (N_{22}I_n) type. Dit type werd toegekend aan de hoge temperatuurfase van Mn_5Ge_2 . De ζ -fase werd als representatief genomen voor de hogetemperatuurfase van Mn_5Ge_2 omdat er geen lijnen in voorkwamen van andere fasen. De hoge temperatuurfase van Mn_5Ge_2 daarentegen bevatte zwakke lijnen van de η -fase. De eenheidscel van de ζ -fase bevatte volgens Kanematsu e.a. 42 atomen.

4. De lage temperatuurfase van Mn_5Ge_2 (χ -fase).

Als $Mn_{2,65}Ge$ werd getemperd op een temperatuur beneden de $500^\circ C$ ontstonden er twee fasen:

a. ϵ_1 -fase

b. χ -fase

Het sample dat 28,6%Ge bevatte had na temperen alleen de χ -fase. In tabel 4 zijn de röntgen-diffraktielijnen weergegeven die zijn opgenomen met Fe $K\alpha$ röntgenstraling.

Tabel 4

$d^{-2} (A^\circ^{-2})$	I	$d^{-2} (A^\circ^{-2})$	I
0,0902	s	0,5561	v s
0,1066	w	0,5646	v w
0,1152	m	0,5802	w
0,1263	w	0,5970	m
0,1349	w	0,6694	v w
0,1394	m	0,6757	s
0,1677	w	0,7035	s
0,1729	s	0,7241	w
0,2068	s	0,7467	m
0,2213	v v s	0,7586	w
0,2451	v v s		
0,2542	v v s	0,7735	v s
0,3028	s	0,7978	m
0,3200	s	0,8059	s
0,3469	v w	0,8190	m
0,3591	w	0,8398	s
0,3671	w	0,8561	v w
0,3847	v w	0,8815	s

$d^{-2} (\text{\AA}^{-2})$	I	$d^{-2} (\text{\AA}^{-2})$	I
0,3979	v w	0,9179	m
0,4240	s	0,9561	w
0,4426	w	0,9637	w
0,4608	s	0,9771	v s
0,5033	w	0,9916	s
0,5326	m	1,0019	w
		1,0140	v s

Als men uitging van een kristal van de ζ -fase ontstond in de overgang geen eenkristal van x -fase; er ontstond een polykristal. De diffraktielijnen konden niet geïndiceerd worden. In tegenstelling tot wat Zwicker beweerde lijkt de x -fase niet op de ζ -fase. Kanematsu e.a. wijten dit aan het feit dat de overgang bij U. Zwicker niet volledig had plaatsgevonden bij de omstandigheden die deze gebruikt had bij de bereiding van zijn monsters. Inderdaad is het zo dat de x -fase bij Zwicker ook nog een andere fase bevat. De x -fase verdween boven de 630°C .

Het resultaat van de onderzoeken van Kanematsu e.a. was het diagram weergegeven in fig. 9.

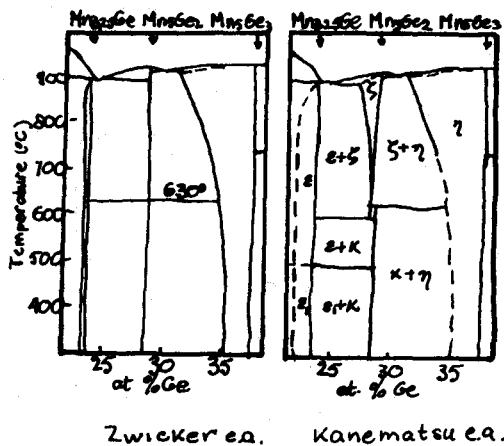


fig 9

Behalve de röntgenonderzoekingen werden ook de technische verzadigingsmagnetisaties van de verschillende stoffen als functie van de temperatuur bepaald.

1. $Mn_{3,25}Ge$. De ϵ -fase van $Mn_{3,25}Ge$ vertoont het volgende magnetische gedrag (fig. 10). De ϵ -fase was afgeschrokken van $800^\circ C$.

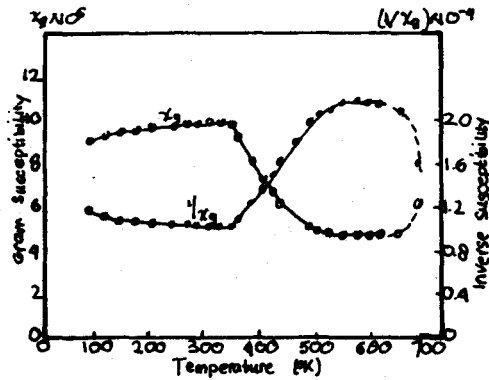


fig. 10

In bovenstaande figuur is de overgang te zien van de $\epsilon \rightarrow \epsilon_1$ fase. Dit werd later bevestigd door het feit dat in het sample na de bepaling van de kromme behalve de ϵ -fase ook nog de ϵ_1 -fase aanwezig was.

Dit was niet het geval voor de bepaling plaatsvond. Het bleek dat het Mn $2,89 \mu_B$ per atoom bevatte. De lage temperatuurfase was ferromagnetisch. Zij werd verkregen door de ϵ -fase gedurende 9 dagen op $430^\circ C$ te temperen. De $\sigma-T$ kromme is weergegeven in figuur 11. (σ = technische verzadigingsmagnetisatie)

	1	$s^2 p$	$s^3 p d$	γ
Mn	2	2,6	2,6,5	2.

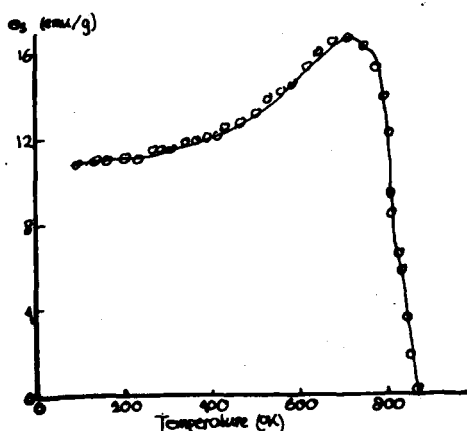


fig. 11

Het afvallen van de kurve bij 880°K is te wijten aan het feit dat bij deze temperatuur de ϵ_1 -fase overgaat in de ϵ -fase. Deze is paramagnetisch. Het moment per atoom Mn is $0,15 \mu_B$.

- De ζ -fase vertoont een gedrag dat is weergegeven in de onderstaande figuren (fig. 12 en 13).

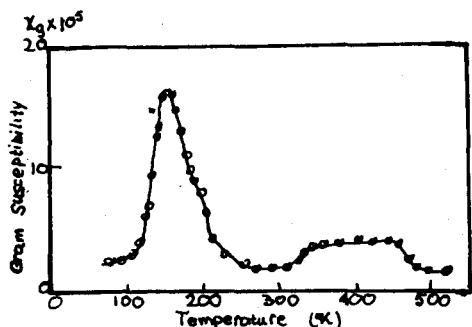


fig 12

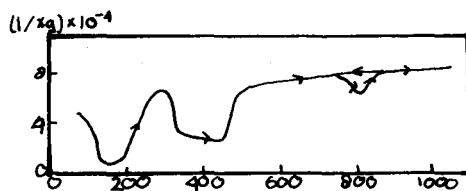


fig 13

Dat de kurve niet hetzelfde heen en terugloopt (fig. 13) komt doordat er een overgang plaatsvindt van $\alpha \rightarrow \zeta$. Deze laatste gaat bij teruggang in temperatuur niet meer over in de α -fase. Tevens is Kanematsu in staat te verklaren waarom de ζ -fase antiferromagnetisme vertoont.

3. De α -fase. Deze is geschetst in de figuren 14 en 15.

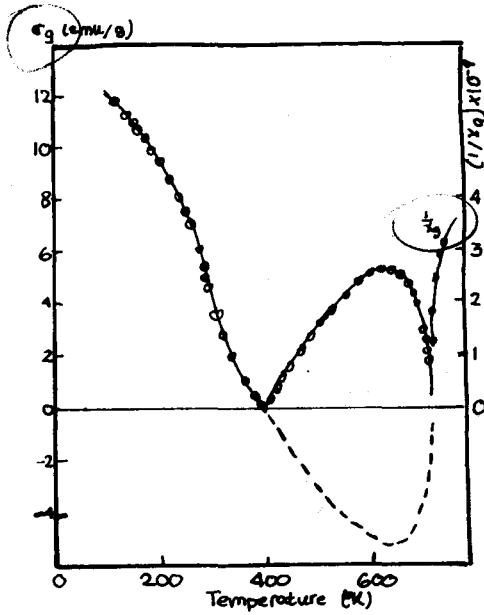


fig 14

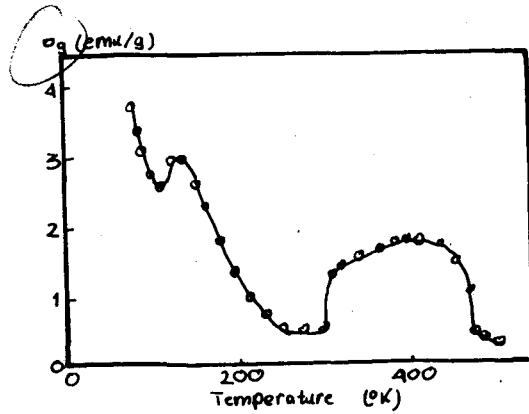


fig. 15

De $\sigma_r(T)$ kromme van de α -fase vertoont een nulpunt bij 122°C. Het feit dat hier sprake is van een kompensatiepunt kan men uit twee proeven konkluderen:



1. het remanent magnetisme als funktie van de temperatuur.

(Als een kompensatiepunt optreedt vertoont het remanent magnetisme een omkering: boven het kompensatiepunt slaat een milli-oerstedtmeter positief uit, beneden dit punt negatief.

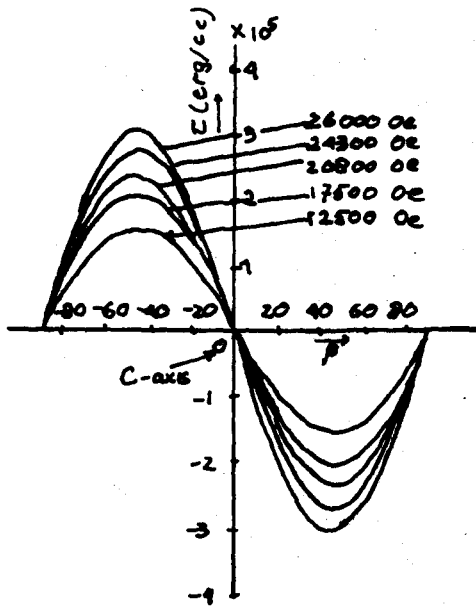
2. Men kan een stukje materiaal in een homogeen veld hangen.

Als men de temperatuur door het kompensatiepunt voert ziet men het brokje omslaan.

Deze laatste proef werd door Kanematsu uitgevoerd.

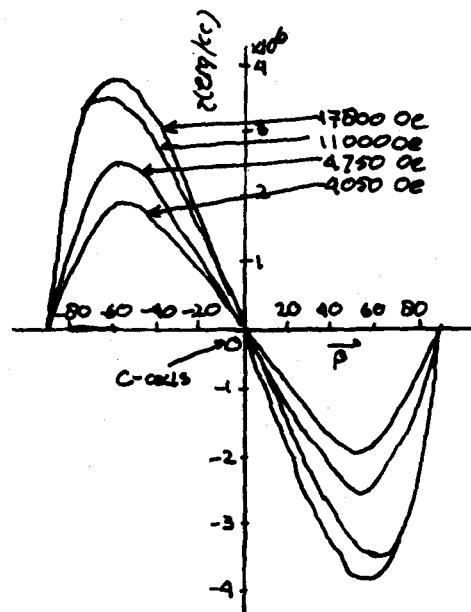
Indien men de hoge temperatuurfase van Mn_5Ge_2 afschrikt van $850^\circ C$. ontstaat een kurve die in figuur 15 weer-gegeven is. Deze is te verklaren door aan te nemen dat η - en ξ -fasen in het sample aanwezig waren. Bovenstaande onderzoeken werden voornamelijk aan polykristallijne stof uitgevoerd.

In 1962 verkregen Yoshio Tawara en K. Sato (16) eenkristallen van Mn_5Ge_3 door langzaam ($25^\circ C$. / uur) van $1000^\circ C$. naar $800^\circ C$. af te koelen en vervolgens werd de stof gewoon op kamertemperatuur gebracht. Zij bepaalden de magnetische anisotropie met behulp van een torsiemagnetometer (zie figuur 16, 17 en 18).



Magnetic torque curve of Mn_5Ge_3 at $291^\circ K$

fig. 16



Magnetic torque curve of Mn_5Ge_3 at $17^\circ K$

fig. 17

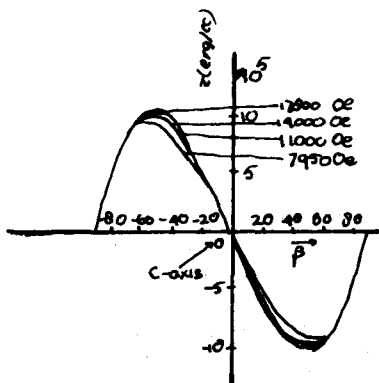


fig 18

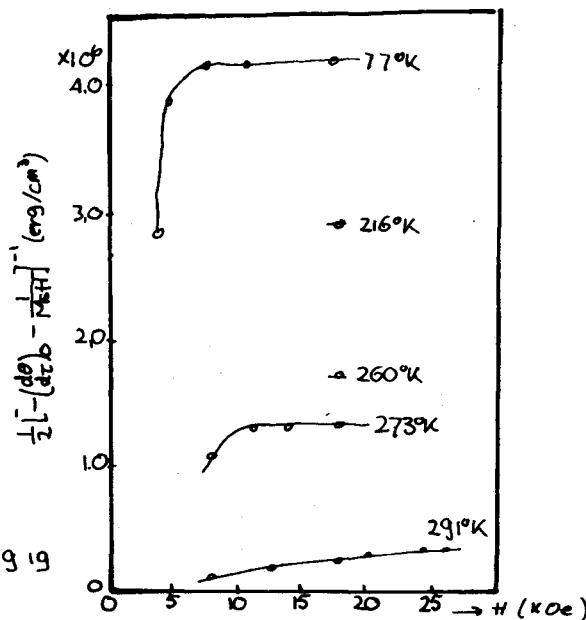


fig 19

De anisotropiekonstante berekend uit de kurves is in figuur 19 weergegeven.

De schrijvers nemen aan: $\frac{1}{2k} = - \left(\frac{d\theta}{dT} \right)_0 - \frac{1}{M_s H}$

K = anisotropiekonstante, θ = hoekverdraaiing, T = temp., M_s = technische verzadigingsmagnetisatie, H = uitwendig veld.

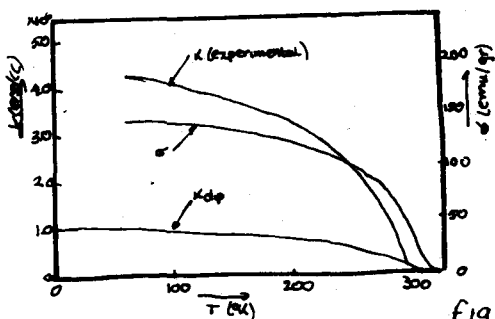


fig.20

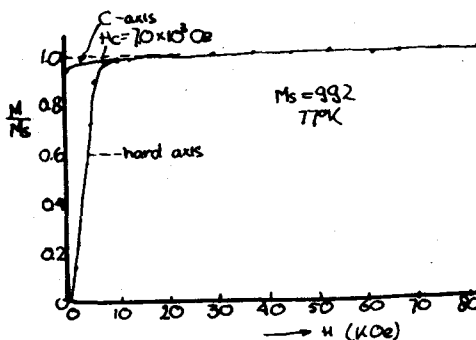


fig.21.

De auteurs zijn in staat ongeveer 20% van de anisotropiekonstante te verklaren uit het feit dat deze voortkomt uit de dipool-dipoolwielwerking. Tevens kunnen ze de σ -T kromme verklaren door de Néeltheorie toe te passen voor twee magnetisch niet-equivalente roosters.

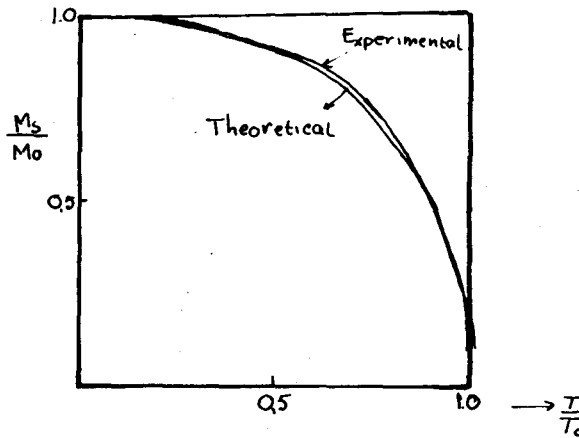


fig 22

Het onderzoek dat in Japan aan Mn_5Ge_2 werd verricht, werd meteen in Rusland overgenomen. Dit omdat Shavrov en Turov in 1963 (17) een fenomenologische theorie op hadden gesteld waarin ze nieuwe kinetische effecten voorspelden.

Hun theorieën - wat betreft het Hall-effekt - kunnen als volgt worden weergegeven: normaal geldt de formule $E_h = \int_x B R_h J_x$ J_x = stroomdichtheid in $\frac{A}{m^2}$, B = veldsterkte in $\frac{VS}{m^2}$, R_h = Hallcoefficient in $\frac{m^3}{As}$, E_h = veldsterkte in $\frac{V}{m}$.

Deze formule is voor ferromagnetische stoffen uitgebreid tot: $E_h = \int_x (BR_h + R_m M)$ M = magnetisatie, R_m = anomale coefficient.

Volgens Turov e.a. geldt voor ferrimagnetische stoffen: $E_h = \int_x (BR_h + R_m M M + R_1 L)$ R_1 = ferrimagnetische Hallcoefficient, L = antiferrimagnetische vektor.

Het Hall-effekt aan Mn_5Ge_2 werd gemeten door V.N. Novogrudskii en I.G. Fakidov (18). De resultaten zijn in figuur 23 weergegeven.

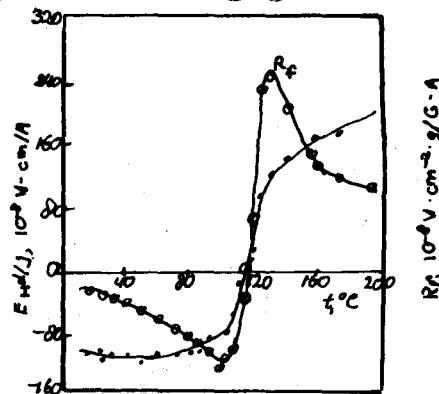


fig. 23

In hun artikel doen zij de volgende experimenten:

1. zij maten de Hall-spanning bij $H = 0$ $E_h = J_x \times$
 $\times (R_m^M + R_1 L)$. Het bleek dat bij het kompensatie-
 punt T_{comp} E_h niet van teken wisselde. Aangezien

M van teken omkeert en L niet konkludeerden ze

$$R_m \ll R_1, \text{ dus } E_h = J_x R_1 L.$$

2. zij maten de Hall-spanning voor $B = 1,6 \text{Wb/m}^2$.

Hierbij blijft M steeds volgens 't uitwendig veld
 gericht terwijl L van teken omkeert. Dus zou

$E_h = J_x R_1 L$ van teken omkeren. Dit was in overeen-
 stemming met de experimenten. Verder stelden zij

$$E_h = J_x M R_f \quad R_f = \frac{R_1 L}{M}.$$

Uit deze formule volgt dat als $M \rightarrow 0$ dan $R_f \rightarrow \infty$. Het ver-
 loop is getekend in figuur 24. (1)

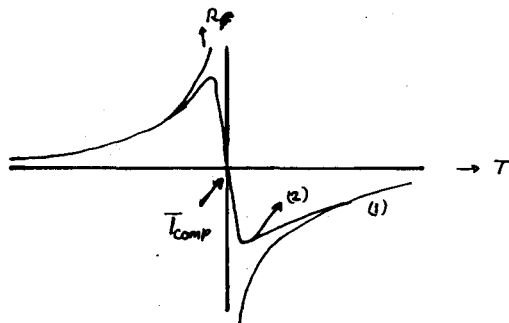
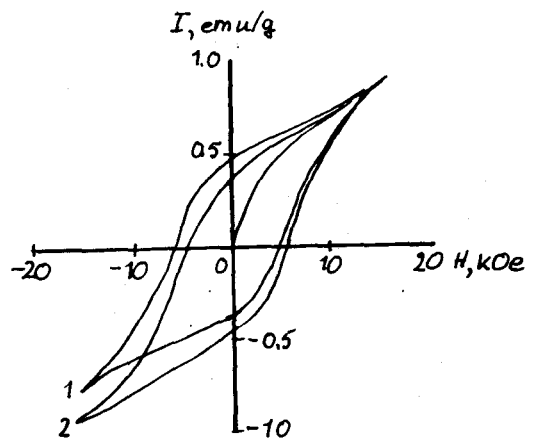
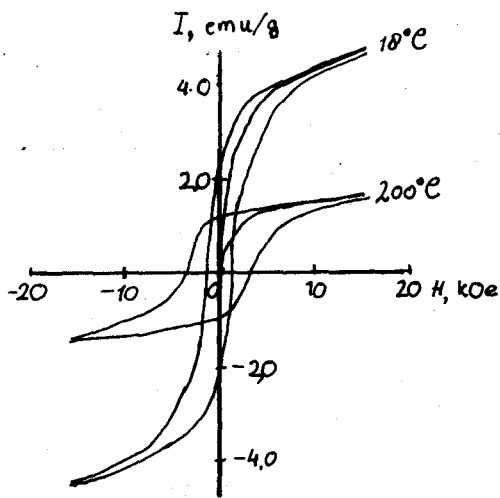


fig. 24

Het is echter zo dat singulariteiten van $\pm \infty$ niet voor-
 komen. Fakidov schrijft dit toe aan het feit dat M niet
 exakt 0 wordt. Het verloop zal dan ook zijn als kromme
 (2) in figuur 24.

In hun verdere theorieën zijn Turov, Shavrov en Srkhin (19) in staat de grootte orde van E_h/J te berekenen. $E_h/J \approx 10^{-8} - 10^{-7}$. Experimenten geven aan $\frac{E_h}{J} \approx 10^{-6}$.

Behalve de Hall coefficienten onderzochten de Russen B-H krommes van Mn_5Ge_2 .



Hysteresis loops of a Mn_5Ge_2 specimen at $t = 153^\circ C$ 1) specimen initially unmagnetized 2) specimen heated from room temperature in a magnetic field of $15.5 k\phi$.

fig 25b

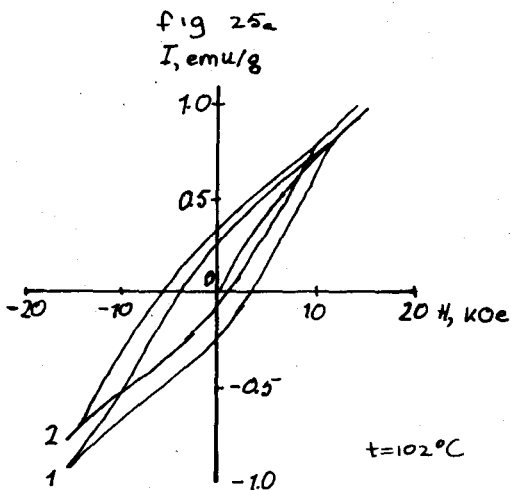


fig 25c

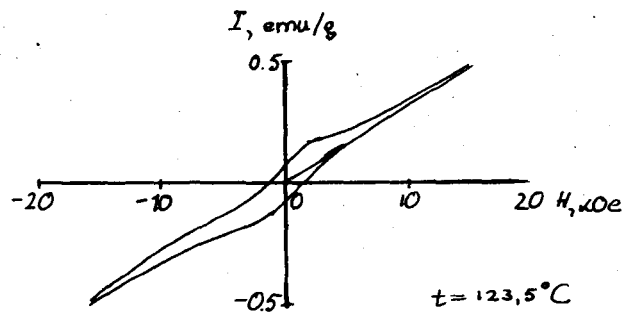


fig. 25d

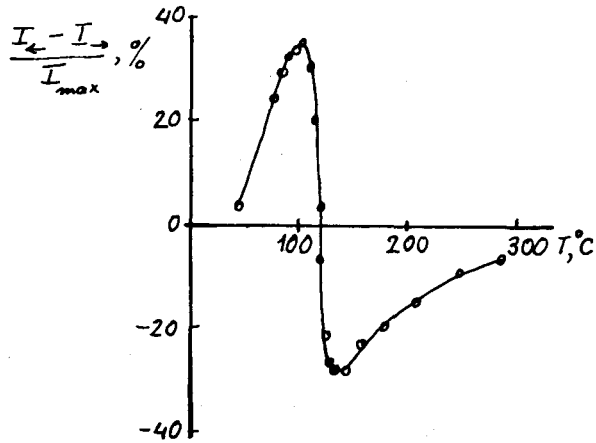
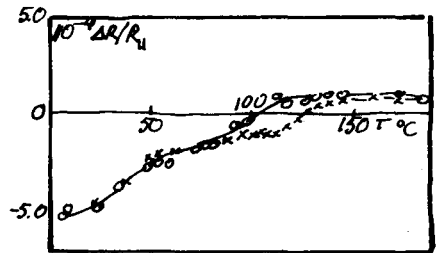
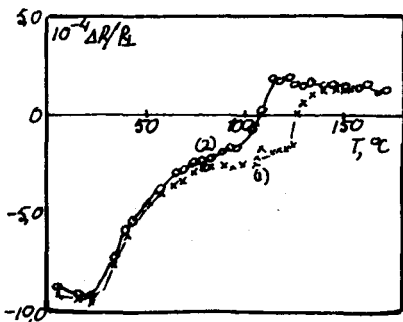


fig. 26

Naast het toetsen van hun theorieën waren Levina, Novogrudskii en Fakidov geïnteresseerd in de overeenkomst tussen het Li-Cr-ferriet van Gorter en het Mn_5Ge_2 . Het Li-Cr-ferriet vertoont een anomale toename van $H_{coërcitief}$ in de buurt van het compensatiepunt. Het bleek dat $H_{coërcitief}$ zeer te beïnvloeden was door het sample in een magneetveld te temperen. Dit is te zien aan de B-H krommes. Tevens maten zij de magnetisatie bij $+1,6 \text{ Wb/m}^2$ en bij $-1,6 \text{ Wb/m}^2$. Het bleek dat $\sigma_{+1,6 \frac{\text{Wb}}{\text{m}^2}}$ anders was als $\sigma_{-1,6 \frac{\text{Wb}}{\text{m}^2}}$. Het verschil is uitgezet in figuur 26.



Temperature dependence of the transverse galvanomagnetic effect in Mn_5Ge_2 (1) are measurements in a magnetic field $H = 16000 \text{ Oe}$ parallel to the treatment field, (2) are those in a field antiparallel to the treatment field

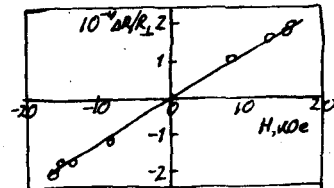


fig. 27

De schrijvers verklaren dit als volgt:

in het Mn_5Ge_2 zijn plaatsen waar de H_c zeer groot is.

Deze stukjes Mn_5Ge_2 zijn in een bepaalde richting gemagnetiseerd en zij behouden deze richting bij

hogere temperaturen. De wisselwerking van stukken waar

H_c groot is en die waar H_c klein is kan een oorzaak

zijn van bovenstaande gedrag. Dat de mogelijkheid

bestaat is af te leiden uit een artikel van

W.H. Meiklejohn en C.P. Bean. Deze onderzochten mengsels

van Co en Co O. Zij ontdekten dat op de Co-deeltjes niet

alleen een inwendig veld H_o werkte, maar dat $H_{eff} = H_o + H'$

veroorzaakt wordt door de wisselwerking van Co O met Co.

In het geval van Mn_5Ge_2 zou H' van teken veranderen bij

T_{comp} .

Ook onderzochten Fakidov (20) e.a. de verandering van de

weerstand onder invloed van het magneetveld. Hun metingen

zijn in figuur 27 weergegeven. De metingen zijn verricht

bij $B = 1,6 \text{Wb/m}^2$.

Uit de figuren blijkt dat de richting waarin het sample gemagnetiseerd is bijzonder grote invloed heeft op $\frac{\Delta R}{R}$. Dit duidt erop dat de voorbehandeling bij Mn_5Ge_2 van zeer groot belang is. Verder is het blijkbaar zo dat omkering van het veld het gevolg heeft dat een gedeelte van de weerstand "omklapt". Deze weerstand is te schrijven als: $\Delta R = \Delta R_{\text{even}} + \Delta R_{\text{oneven}}$. Een samenvatting van de experimenten is in onderstaande tabel gegeven.

Tabel 5

$T < T_{\text{comp}}$	$T > T_{\text{comp}}$
$H \uparrow H_0; \Delta R_{\text{even}} < 0$	$\Delta R_{\text{oneven}} > 0$
$H \perp H_0; \Delta R_{\text{oneven}} = 0$	$\Delta R_{\text{oneven}} = 0$
$H \downarrow H_0; \Delta R_{\text{oneven}} > 0$	$\Delta R_{\text{oneven}} < 0$

In het gebied waar ΔR_{even} zeer klein is werd $\Delta R \approx R_{\text{oneven}}$ gemeten als functie van het veld (zie figuur 27). De gemeten resultaten waren in kwalitatieve overeenstemming met de fenomenologische theorie van Turov. Deze stelt dat in het geval van hexagonale, tetragonale en romboedrische kristallen geldt: $E (:) LH$.

Onderzoekingen aan het Mn-Ge systeem werden behalve in Rusland en Japan ook in Polen en Engeland uitgevoerd. In Polen onderzocht R. Ciszewski (21) eenkristallen van Mn_5Ge_3 met neutronenbestraling. Hij kwam daarbij tot de konklusie dat Mn_5Ge_3 onderstaande structuur had. (figuur 28)

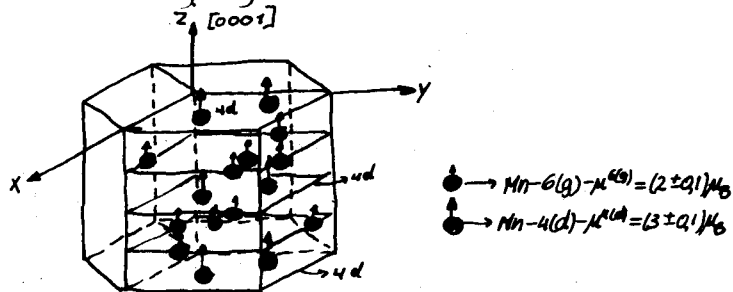


fig 28 a

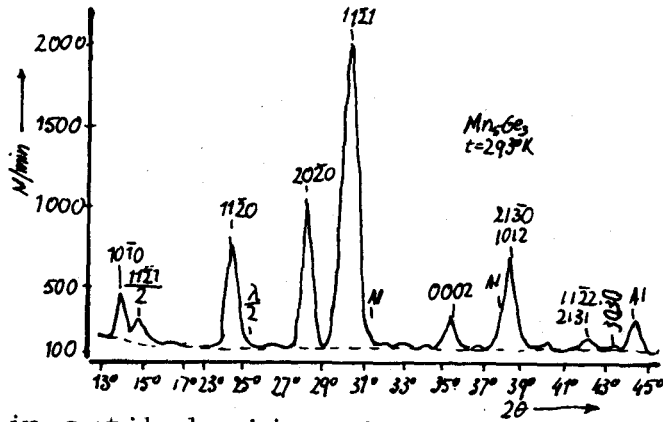
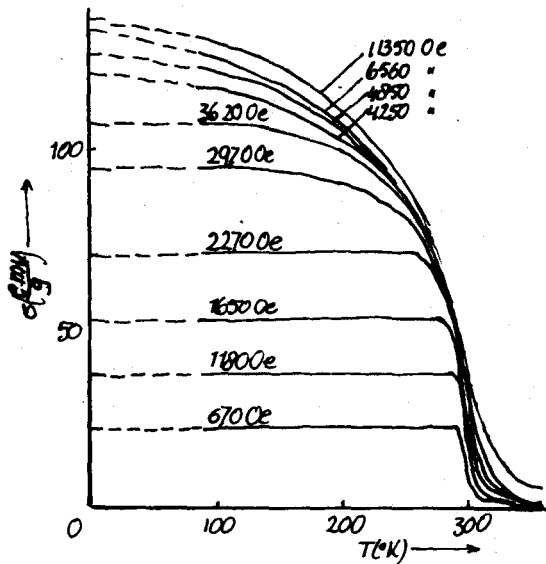
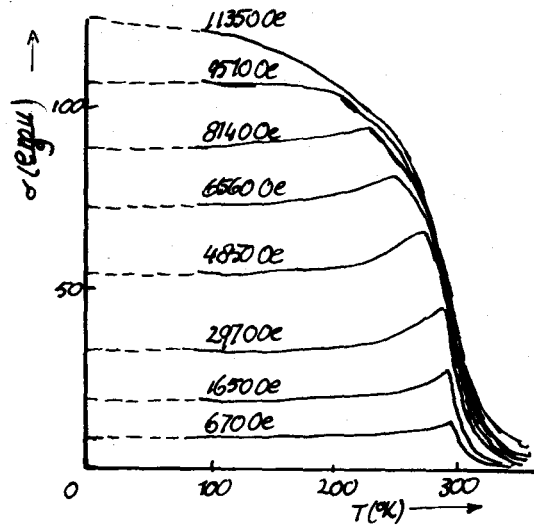


fig 20 b

In zijn artikel zijn ook vermeld de σ - T krommes van Mn_5Ge_3 (figuur 29).



$\sigma(T)$ curves for magnetic fields parallel to easy axis



$\sigma(T)$ curves for magnetic fields perpendicular to the easy axis.

fig 29

Het verloop van deze krommes en de gelijkens met $MnAu_2$ deed de schrijver vermoeden dat een verandering van magnetische structuur plaatsvindt bij het Curiepunt. Hij maakte daarom neutronendiffrakties van Mn_5Ge_2 bij vloeibare stikstof en bij 20°C.

Er was geen verandering te zien wat de structuur betreft. Wel veranderde de magnetische momenten van de Mn-atomen. Ook bepaalde hij de differentiële doorsnede van Mn_5Ge_3 voor neutronen bij $50^\circ C$. (figuur 30)

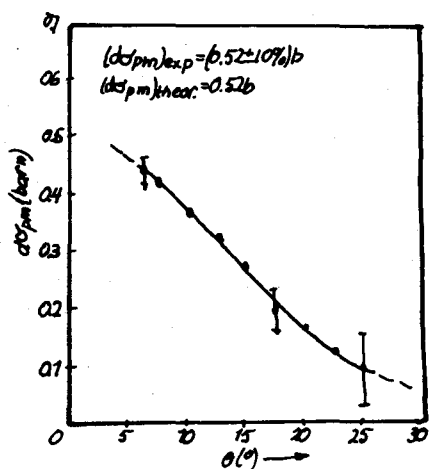


fig. 30.

Behalve neutronendiffractie is ook kernspinresonantie gedaan aan Mn_5Ge_3 door R.F. Jackson e.a. (22); naast de resonantie maten ze ook de soortelijke warmte van Mn_5Ge_3 bij het absolute nulpunt ($\frac{1}{2} - 4^\circ K$).

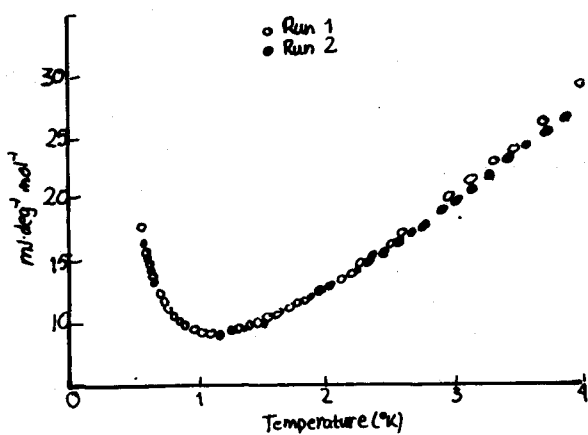


fig. 31.

Door combinatie van beide methoden waren ze in staat om de resonantiefrekwentie van de twee niet-equivalente 4(d) en 6(g) Mn plaatsen te bepalen. Hun konklusies zijn weergegeven in onderstaande tabel.

Tabel

Site	Mag.moment (in μ_B)		No of Mn atoms/ unit cell	Mean H_{eff} (K Oc)
	(1)	(2)		
6(g)	2.0	2,9 \pm 0,1	6	399
4(d)	3.0	1,85 \pm 0,1	4	195

(1) Ciszewski (2) Forsyth and Brown

Kanematsu (23) had in 1962 een algemene theorie opgesteld waarmee hij ruw de momenten per atoom kon berekenen. Zijn theorie is gebaseerd op het feit dat de meeste Si-, Ge- en Sn-legeringen uitkristalliseren in het D_{8_8} en B_{8_2} type.

Door de elektronenkonfiguraties te beschouwen kon hij aangeven hoe groot de spin per atoom was. Zijn resultaten zijn in onderstaande tabel gedeeltelijk weergegeven.

Kristal- struk- tuur	Stof	Aantal atomen in subroosters		Spin- kon- figu- ratie	N_f		N_p	
		A	B		be- rek.	ge- meten	be- rek.	ge- meten
B_{8_2}	$Mn_{2,65}Ge$	1,60	2,47	$\uparrow\downarrow$	0,05	0,00	3,3	-
D_{8_8}	Mn_5Ge_3	4	6	$\uparrow\downarrow$	2,4	2,49	3,04	3,3

N_f = ferromagnetisch moment per Mn-atoom berekend uit de technische verzadigingsmagnetisatie.

N_p = paramagnetisch moment per Mn-atoom berekend uit de Curiekonstante

J.K. Banerjee (24) gaat bij zijn beschouwingen over het Mn_5Ge_2 uit van de proeven die Levina e.a. hebben uitgevoerd. Hij verwerpt de theorie van Levina dat het gedrag van $H_{coërcitief}$ te wijten is aan:

1. stukjes Mn_5Ge_2 die niet van richting omkeren als $T > T_c$ zelfs niet onder invloed van een veld van $15,5 \text{ K } \phi$.
2. dat deze stukjes bestaan uit Mn_5Ge_2 omgeven door $Mn_{3,25}Ge$. Dit laatste verwerpt hij omdat voor het systeem wat Meiklejohn beschreven heeft een antiferromagneet ($Mn_{3,25}Ge$) en een ferrimagneet nodig is terwijl $Mn_{3,25}Ge$ niet antiferromagnetisch is bij $T \sim T_{comp}$. Hij neemt aan dat er stukjes antiferromagneet en ferrimagneet aanwezig zijn. De kleine antiferromagneten zouden ontstaan kunnen zijn door:
 - a. stochiometrische afwijkingen
 - b. doordat de Mn-atomen op de 2d-plaatsen twee verschillende spinwaarden kunnen aannemen.

HET MAKEN VAN Mn_5Ge_2

1) Uitgangsmateriaal: Ge

Het germanium dat gebruikt werd voor het vervaardigen van Mn_5Ge_2 werd verkregen van de Société Générale Metallurgique de Hoboken. Dit germanium werd dan gezuiverd met behulp van de Pfann-methode. De minimale onzuiverheid was $1 : 10^6$.

2) Mn

Het mangaan was elektrolytisch vervaardigd en werd geleverd door de firma Matthey & Co te Londen. Dit mangaan bevatte de volgende onzuiverheden (spektrochemische analyse):

koper	1 p.p.m
magnesium	3 p.p.m
ijzer	30 p.p.m.

Behalve deze onzuiverheden bevatte het mangaan nog oppervlakte verontreinigingen (zuurstof). Deze werden verwijderd met een oplossing van H_2SO_4 en HNO_5 (1 : 1). Het mangaan werd dan glanzend van uiterlijk. Door inwerking van de lucht trad weer snel oxydatie op, hetgeen voorkomen kon worden door het materiaal te passiveren in een oplossing van kaliumbichromaat. Als het daarna zelfs tot $200^\circ C$ verwarmd werd in de openlucht dan oxydeerde het niet.

Er werd geprobeerd de onzuiverheden die in het mangaan opgelost waren te verwijderen met behulp van de Pfann-methode. Deze methode is gebaseerd op het feit dat de onzuiverheden liever in de vloeibare fase aanwezig zijn dan in de vaste fase. Door nu de stof in een bepaalde richting te doen stollen zouden alle verontreinigingen aan een kant komen te zitten. De controle hierop bleek echter uiterst moeilijk: het mangaan was zeer brokkelig zodat de restweerstand geen maat kon zijn voor de onzuiverheden.

Het mangaan werd in alumiumoxideschuitjes onder een schutgas getrokken. Doordat in dit schutgas (Ar of H₂) zuurstof voorkwam (0,1 p.p.m) was het mangaan met een dunne zuurstoflaag bedekt. Deze hoeveelheid zuurstof was niet schadelijk voor het trekken met Si. Het Mn werd ook getrokken onder een waterstofatmosfeer. In dat geval was de zuurstoflaag zeer dun. Dit is te verklaren door aan te nemen dat de H₂ reageert met het MnO bij hoge temperaturen. Het gevaar bestond echter dat er hydrides gevormd werden. Daarom werd van trekken onder waterstof verder niet toegepast. Bij de bovenstaande methode werd het Mn van 1400°C afgeschrokken tot kamertemperatuur. Er werd nagegaan welke soorten mangaan met de methode van Pfann verkregen konden worden. De identifikatie werd gedaan met de röntgendiffraktiemethode. Er werden twee soorten Mn gebruikt:

- 1) van de firma Matthey. (elektrolytisch; zeer zuiver)
- 2) van de firma Drijfhout (elektrolytisch; onzuiver).

De beide soorten Mn werden getrokken en vervolgens afgeschrokken.

De volgende soorten Mn werden geröntgend:

- 1) Mn verkregen van de firma Matthey
- 2) Mn verkregen van de firma Matthey en dat vervolgens gesmolten werd
- 3) Mn dat de volgende bewerking had ondergaan: het Mn van de firma Matthey werd gedurende lange tijd (1 kwartier tot 1 uur) op ongeveer 1000°C gehouden. Vervolgens werd het afgeschrokken. Dit Mn was niet brokkelig: het had een metallisch uiterlijk en was vast.
- 4) Mn dat verkregen was van de firma Drijfhout in Amsterdam
- 5) hetzelfde Mn dat getrokken was.

6) Mn dat van de firma Matthey kwam, getrokken was en dat enkele maanden gelegen had

7) Mn dat van de firma Drijfhout kwam getrokken was en dat enkele maanden gelegen had.

Het bleek dat de nummers 1, 2, 4, 5, 6 en 7 dezelfde röntgenlijnen hadden. Deze zijn hieronder vermeld.

d^{-2}	h k l	gemeenschappelijke faktor	h + k + l
0,03860	1,1,1	0,01287	<u>3</u>
0,1514	2,2,2	0,01261	6
0,1768	3,2,1	0,01262	6
0,2011	4,0,0	0,01257	4
0,2276	4,11; 3,3,0	0,01264	6
0,2773	3,3,2	0,01260	8
0,3029	4,2,2	0,01262	8
0,3284	5,10; 4,3,1	0,01263	6,8
0,3428	5,11; 3,3,3	0,01262	<u>7,9</u>
0,3768	5,2,1	0,01256	8
0,4783	6,11; 5,3,2	0,01259	8,10
0,5536	6,2,2	0,01258	10
0,6037	4,4,4	0,01258	12
0,6279	7,10; 5,5,0; 5,4,3	0,01256	8 ,10,12
0,6796	7,2,1; 6,3,3; 5,5,2	0,01256	10,12,12
0,7038	6,4,2	0,01256	12
0,7304	7,3,0	0,01259	10
0,7804	7,3,2; 6,5,1	0,01259	12,12
0,8557	8,2,0; 6,4,4	0,01258	10,14
0,9070	8,2,2; 6,6,0	0,01259	12,12
0,9331	8,31; 7,5,0; 7,4,3	0,01261	12,12,14
0,9587	6,6,2	0,91261	14
0,9837	7,5,2	0,01261	14
1,0307	9,1,0; 8,33	0,01257	10; 14
1,0828	9,2,1; 7,6,1; 6,5,5	0,01259	12; 14; 16
1,1327	9,30; 8,51; 7,5,4	0,01258	12,14,16

d^{-2}	h k l	gemeenschap- pelijke faktor	h + k + l
1,1815	9,3,2; 7,6,3	0,01257	14,16
1,2335	9,4,1; 8,5,3; 7,7,0	0,01258	14,16,14
1,2826	10,1,1; 7,7,2	0,01257	12,16
1,3091	10,2,0; 8,6,2	0,01259	12,16
1,3808	10,3,1; 9,5,7; 7,6,5	0,01259	12,16
1,4336	8,7,1; 8,5,5; 7,7,4	0,91257	16,18,18
1,4850	10,3,3; 9,6,1	0,01258	16,16
1,5348	11,1,0; 9,5,4; 8,7,3	0,01258	12,18,18
1,5854	11,2,1; 10,5,1; 9,6,3	0,01258	14,16,18
1,6857	11,3,2; 10,5,3,9,7,2	0,01257	16,18,18,20
1,8395	12,1,1; 11,5,0; 11,4,3	0,01260	14,16,18,18,20
1,8806	12,2,1; 10,7,0; 9,8,2	0,01262	<u>15,17,19,21</u>
1,9382	12,3,1; 9,8,3	0,01258	16,20
1,9938	11,6,1; 10,7,3	0,01261	18,20
2,0596	12,4,2; 10,8,0; 8,8,6	0,01255	18,18,20
2,11450	10,8,2	0,01259	20
2,2372	13,3,0; 12,5,3; 9,9,4	0,01257	16,20,22
2,3416	13,4,1; 11,8,1; 11,7,4	0,01259	18,20,22

Bij de beschouwing van d^{-2} -waarden bleek dat zij voldeden aan $d^{-2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$ of $d^{-2} = (\text{gemeenschappelijke faktor}) \times (h^2 + k^2 + l^2)$

Er werd ook uitgerekend h + k + l. Voor een zuiver b.c.c. - structuur geldt: h + k + l = 2n. De lijnen die niet hieraan voldoen zijn aangegeven. Er blijkt dat a = 8,913 Å.

Het mangaan dat de bewerking genoemd onder 3) had ondergaan werd na enkele maanden geröntgend en vertoonde de nu volgende lijnen.

d^{-2}	h k l	gemeenschap- pelijke faktor	h + k + l
0,1244	2,1,0	0,02488	3
0,2011	2,2,0	0,02513	4

d^{-2}	h k l	gemeenschap- pelijke faktor	h + k + l
0,2250	3,0,0; 2; 2,1	0,02500	3,5
0,2495	3,1,0	0,02495	4
0,2741	3,1,1	0,02491	5
0,2993	2,2,2	0,02496	6
0,3262	3,2,0	0,02509	5
0,3485	3,2,1	0,02489	6
0,4486	4,1,1; 3,3,0	0,02489	6,6
0,4980	4,2,0	0,02490	6
0,6009	4,2,2	0,02504	8
0,6249	5,0,0; 4,3,0	0,02500	10,7
0,6483	5,1,0; 4,3,1	0,02493	6,8
0,6752	5,1,1; 3,3,3	0,02500	7,9
0,7242	5,2,0; 4,3,2	0,02497	7,9
0,7594	5,2,1	0,02531	8
0,8997	6,0,0; 4,4,2	0,02499	6,10
0,9241	6,1,0	0,02497	7
1,0265	6,2,1; 5,4,0; 4,4,3	0,02504	9,9,11
1,0752	5,3,3	0,02500	11
1,1255	6,3,0; 5,4,2	0,02501	9,11
1,1597	6,3,1	0,02521	10
1,2248	7,0,0; 6,3,2	0,02499	7,11
1,3261	7,2,0; 6,4,1	0,02502	9,11
1,4295	7,2,2; 5,4,4	0,02506	11,13
1,5242	6,5,0; 6,4,3	0,02498	11,13
1,5999	8,0,0	0,02500	8
1,6286	8,1,0; 7,4,0; 6,5,2	0,02505	9,11,13
1,6805	7,3,3	0,02508	13

De grote hoeveelheid van lijnen die voldoen aan $h + k + l = 2n + 1$ duiden erop dat een f.c.t. structuur aanwezig is. De ribbe van de kubus $a = 6,3 \cdot 23 \text{ \AA}$. Volgens de literatuur zijn de nummers 1), 2), 4), 5), 6) en 7) α - Mn en nr. 3 is β - Mn.

Brunke (25) geeft onderstaande tabel.

Gitter	kub.raumzen.	kub.raumzen.	tetr.flächenzen.
Atomzahl in der Elementarzelle	58	20	4
Beständigkeitsbereich	742°C	742-1191°C	1191°C
Gitterkonstante	8,902Å°	6,305Å°	3,767Å° $\frac{c}{a} = 0,934$
specifisches Gewicht	7,4	7,29	7,2
Härte	ritzt Glas	ritzt Glas	weich
Sprödigkeit	sehr spröde	spröde	biegsam
Schmelzpunkt	-	-	1290°C.

A.J. Bradley en J. Thewlis (26) bestudeerden het diffraktie-diagram van α -mangaan en kwamen tot de konklusie dat de eenheidsceel - die 58 atomen bevatte - uit 4 soorten atomen bestond. De structuur waartoe het α -mangaan behoort is T_d^3 . Deze is geschetst in fig 32. In de figuren 33 en 34 zijn doorsneden gegeven door het 100 en 110 vlak. Preston (27) kwam tot de konklusie dat de $a_{\alpha-Mn} = 8,912\text{Å}^\circ$, een verschil van $0,001\text{Å}^\circ$ met de hier gevonden waarde.

Structure of α -manganese (after G. D. PRESTON)
 X atom \odot A atoms \circ
 D₁ atoms \bullet D₂ atoms \ominus

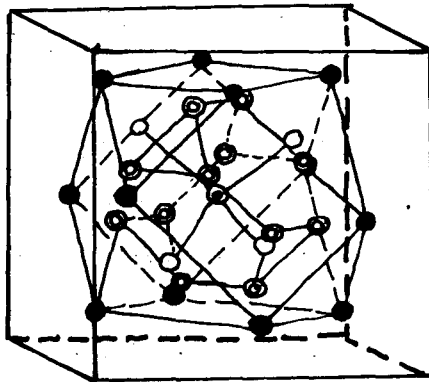


fig 32

A section through the structure of α -manganese parallel to (100) plane (after G. D. PRESTON)

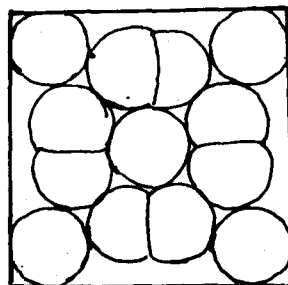
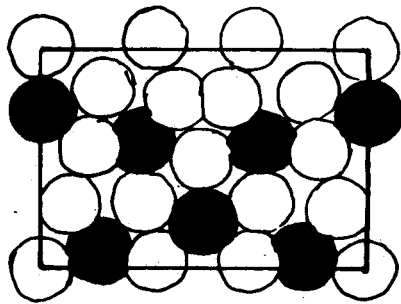


fig 33

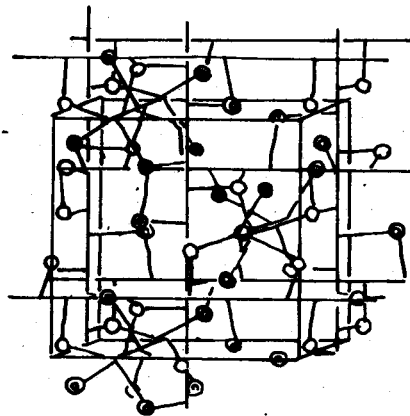


A section through the structure of α -manganese parallel to (110) plane (after G. D. PRESTON)

fig 34

Preston onderzocht ook het β -mangaan. Hij maakte Laue opnamen van β -Mn éénkristallen. Hieruit konkludeerde hij dat de $a_{\beta\text{-Mn}} = 6,30\text{\AA}$.

De structuur van β -mangaan is geschetst in onderstaande figuur.



Structure of β -manganese [after STRUKTURBERICHT 2 (1936) 2]
 ○ Mn I atoms ● Mn II atoms
 The figure shows the elementary cube with the three sets of fourfold screw axes. The atoms are located at their closest distance from these axes. Mn I atoms have three and Mn II atoms two neighbouring screw axes

fig 35

De hier gevonden structuurwaarden van het α - en β -mangaan zijn dus in overeenstemming met de literatuur. We hebben dus nu de volgende resultaten:

1. elektrolytisch mangaan is α -mangaan
2. mangaan wat gesmolten is kan overgaan in α - en β -Mn naargelang de warmtebehandeling. Is de stof bij kamertemperatuur α -Mn dan blijft hij dat tenminste voor enkele maanden. Dit geldt ook voor β -mangaan.

De verklaring dat het β -mangaan verkregen werd is de volgende: in het traject waar de β -Mn fase stabiel is werd door het vele - snel achterelkaar uitgevoerde - trekken de stof gedurende lange tijd gehouden. Als daarna snel afkoelen volgde bleef de β -fase behouden. In feite kon er al tijdens dit afkoelen worden gezien of de α - of β -fase verkregen werd:

barstte het alumina-bakje met mangaan dan was de stof in de α -fase; sprong het niet kapot dan was het in de β -fase. De meeste keren werd de α -fase verkregen. Vele pogingen zijn aangewend om te voorkomen dat de alumina-bakjes kapotsprongen. Er werd onder andere geprobeerd dit te doen door het bakje eerst te coaten met een dun laagje Al_2O_3 . Dit zou dan moeten voorkomen dat het mangaan aan het bakje bleef kleven - waardoor scheuren niet zouden optreden. Dit hielp niet.

Tenslotte werd de volgende proef uitgevoerd:

elektrolytisch mangaan werd in vacuum verhit tot $800^\circ C$. Gelijktijdig werd het door de mikroskoop bekeken. De opstelling hiervan is weergegeven in de nu volgende figuur. Het bleek dat Mn - waarin geen scheuren zaten - vol met scheuren kwam te zitten als het door de overgangstemperatuur van $742^\circ C$ ging.

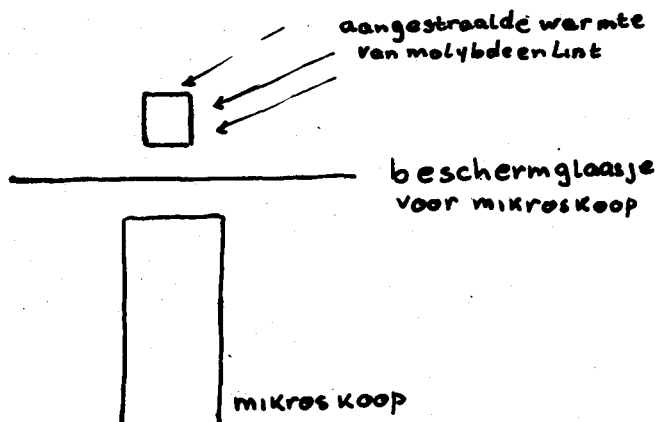


fig. 36

Bovendien had het Mn boven deze temperatuur een zeer grote dampdruk. Het was daarom niet mogelijk overgangen te volgen welke hoger lagen dan 742°C .

Een andere grootte die aan het Mn gemeten werd was de mikrohardheid. Men moet in dit verband onderscheid maken tussen de mikro- en makrohardheid. De hardheid van een stof wordt als volgt gemeten:

men neemt een bepaalde vorm van bijv. diamant en drukt met een zeker gewicht op het te onderzoeken materiaal. Hierin wordt dan een afdruk van die vorm achtergelaten (zie figuur 37).

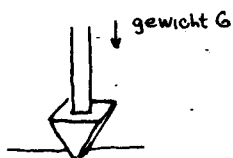


fig. 37

De hardheid is nu gegeven door de volgende formule:

$$H = \frac{\text{gewicht}}{\text{oppervlak}}$$

Het oppervlak is het geprojecteerde oppervlak. Het verschil tussen de makro- en mikrohardheid is het volgende: bij de makrohardheid wordt met grote gewichten op het materiaal gedrukt. Dit gewicht wordt dan gedragen door zeer veel kristallieten die in deze stof zitten. Bij de bepaling van de mikrohardheid worden kleine gewichten gebruikt. Deze drukken dan op één heel klein kristalletje. De mikrohardheid wordt dan ook onder de mikroskoop bepaald. Men kan bij de bepaling van de mikrohardheid uitgaan van konische of van pyramide-achtige vormen.

Als men deze vormen toepast dan blijkt dat H een functie van d is. Eigenlijk kan men dus van de (mikro-)hardheid spreken. *niet?*

Normaal is het zo dat $\ln G$ een lineaire functie is van $\ln d$. (wet van Meyer).

Bij het onderzoek zijn 3 soorten Mn gebruikt:

1. Mn. van de firma Matthey & Co. waarmee geen enkele bewerking was uitgevoerd
2. β -Mn (verkregen met de induktiemethode)
3. α -Mn (verkregen met de induktiemethode)

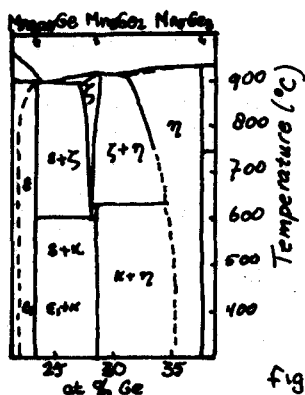
De resultaten zijn in onderstaande tabel gegeven.

G (in gr)	d(in μ) Mn (Matthey)	d(in μ) met induktieoven α - Mn	d(in μ) β - Mn met induktieoven
5	103,5	17	10
10	20	16,5	23
15	25	18	28
20	31,5	45,5	32
25	30	46,0	40
30	37,5	46,5	42,5
35	39,5	56	48,5
40	43,5	60,5	42,5
45	41,5	58	48,5
50	52	62	45,5
55	48,5	56	49
60	56	58	54
65	53,5	57	50
70	52,5	54	49

Uit bovenstaande getallen is te zien:

1. er treedt versteviging op
2. de hardheid loopt bijzonder uiteen voor de verschillende samples α -Mn.

HET BEREIDEN VAN Mn_5Ge_2



Bij het maken van Mn_5Ge_2 doen zich de volgende moeilijkheden voor:

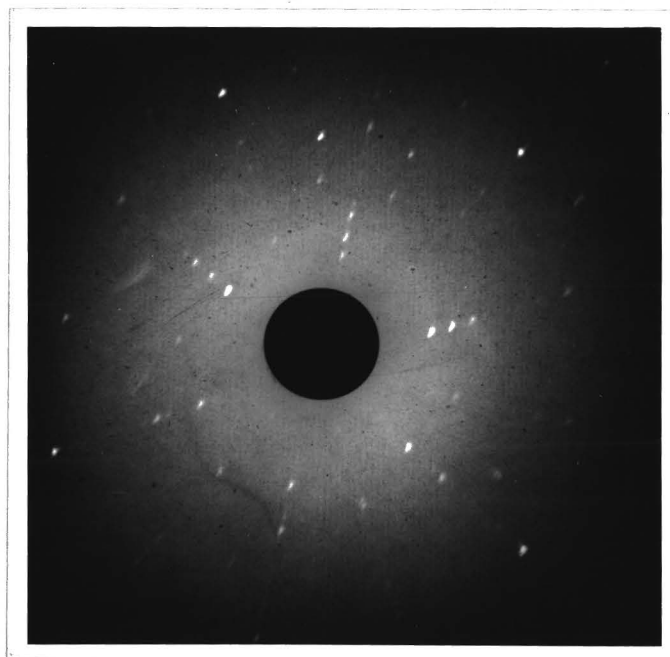
1. als het Mn_5Ge_2 vanuit de vloeibare toestand wordt afgekoeld gaat het bij 630°C. niet in de κ -fase over.
2. Bij een geringe afwijking van de stochiometrische verhouding komen ook andere fasen voor (zie fig.).

In de literatuur werd daarom de volgende methode toegepast: het materiaal werd - als het goed gehomogeniseerd was - afgeschrokken naar kamertemperatuur; vervolgens werd het op 500°C. gebracht en werd er lange tijd gewacht tot de goede fase verscheen (tien dagen).

De volgende bezwaren zijn daaraan verbonden:

- (1) Het homogeniseren duurde lang (een à twee dagen). Dit gebeurde op een temperatuur die ongeveer 2/3 van de smeltemperatuur was. Dan speelt de diffusie een grote rol.
- (2) Als de overgangstemperatuur bij 630°C. lag dan kon men in ieder geval proberen het materiaal op 600°C. te temperen. Het temperen duurde dan geen tien dagen.

Daarom werd een mengsel van Mn en Ge van de juiste samenstelling gesmolten met een inductie-oven. Hierbij werd het midden van de smelt sterker verhit dan de uiteinden. Het gevolg was dat er een zeer sterke menging plaatsvond - deze was te zien op het oppervlak waar enkele vaste stukjes oxydes rondreven. Nadat het sample gehomogeniseerd was werd het afgeschrokken. Het Mn_5Ge_2 dat dan ontstond was van de hoge temperatuur fase. Het gelukte hierbij - door toeval - eenkristallen te maken. Deze eenkristallen werden geröntgend. Het volgende Laue patroon werd verkregen:



De foto werd uitgewerkt en de hierdoor verkregen c/a waarde was in overeenstemming met de literatuur. Tevens was uit de foto duidelijk te zien dat het kristal hexagonaal was. Dit kon men trouwens ook al zien aan de uitwendige vorm (zesvlak). Er werden tevens Debye - Scherrereren diffraktieopnamen gemaakt. Opvallend hierbij was de overeenkomst van γ - Mn_5Ge_2 met β - Ni_5As_2 (zie tabel).

Tabel

γ - Mn_5Ge_2 (literatuur)			β - Ni_5As_2	
d^{-2}	h k l	I	h k l	I/I ₀
0,0831	1,1,1	W	1,1,1	25
0,0936	0,0,4	W	0,0,4	25
0,1004	1,1,2	S	1,1,2	40
0,1201	1,0,4	V V W	1,0,4	20
0,1269	2,0,2	V V W	2,0,2	20
0,1717	1,1,4	V W	1,1,4	30

ζ -Mn ₅ Ge ₂ (literatuur)				β -Ni ₅ As ₂				
d ⁻²	h	k	l	I	h	k	l	I/I ₀
0,1877	2,1,1			W	2,1,1			55
0,1964	2,0,4			M	2,0,4			60
0,2239	1,1,5			V S	1,1,5			100
0,2321	2,1,3, 3,0,0			V S	2,1,3			100
0,2751	2,1,4			M	2,1,4			40
0,2887	1,1,6			M	1,1,6			50
0,3143	2,0,6			W	Niet aanwezig			
	2,2,1				Bij Ni ₅ As ₂			
0,3257	3,0,4			W	3,0,4			35
0,4560	2,2,5			S	2,2,5			50
0,5211	2,2,6			W	2,2,6			40
0,5456	3,1,6			V W	3,1,6			20
0,5656	4,1,2			V W	Andere indicering			
0,5841	3,2,4			M	3,2,4			50
	0,0,10							
0,6871	2,0,10			S				
	4,1,5				4,1,5			40
0,6955	3,3,0			S	3,3,0			40
0,7664	2,1,10			M	Andere indicering			
0,7921	5,0,5			M	"		"	
0,8081	5,1,1			V V W	"		"	
0,8187	3,0,10			S	3,0,10			50
0,9321	6,0,0			S	Andere indicering			

Bij het β -Ni₅As₂ zijn enkele lijnen weggelaten die een andere indicering hadden. Uit de vergelijking kan men zien dat

ζ -Mn₅Ge₂ en β -Ni₅As₂ isomorf zijn:

$$\left(\frac{c}{a}\right)_{\beta - Ni_5As_2} = 1,83 \quad \left(\frac{c}{a}\right)_{\zeta - Mn_5Ge_2} = 1,82.$$

De bereiding van de hoge temperatuurfase van Mn_5Ge_2 gaf dezelfde moeilijkheden als die welke bij de zuivering van het Mn werden ondervonden; na een of twee keer in gebruik te zijn geweest braken de schuitjes Al_2O_3 .

De α -fase werd bereid volgens de eerder vermelde methode. Het bleek dat een tempertijd van 3 dagen voldoende was om de "goede" fase te maken.

Het diffraktiediagram van de α -fase zal later besproken worden.

Er werd ook geprobeerd een éénkristal van α - Mn_5Ge_2 te maken. Dit gebeurde volgens de Bridgemanmethode. Deze is schematisch in onderstaande figuur weergegeven.

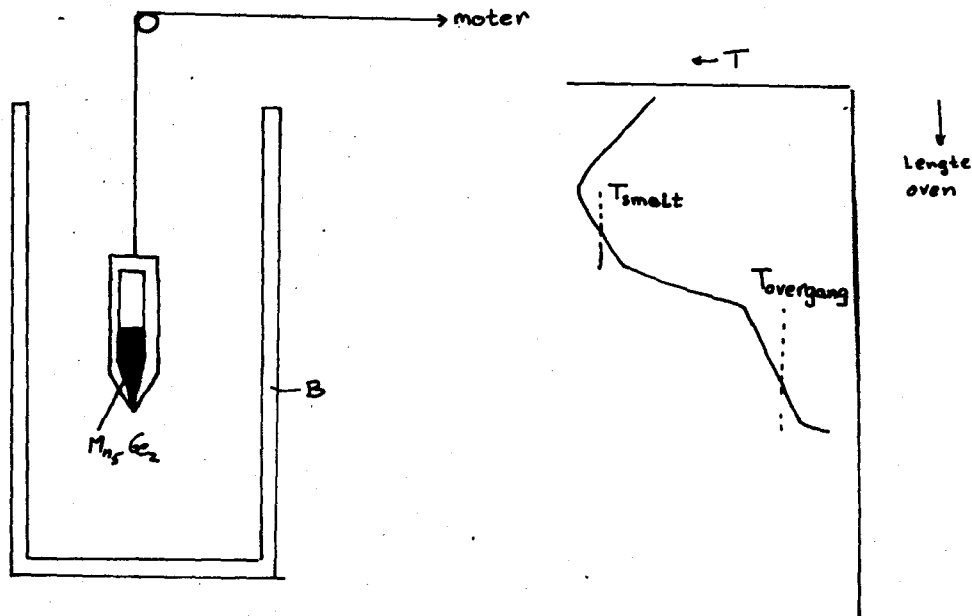


fig. 39

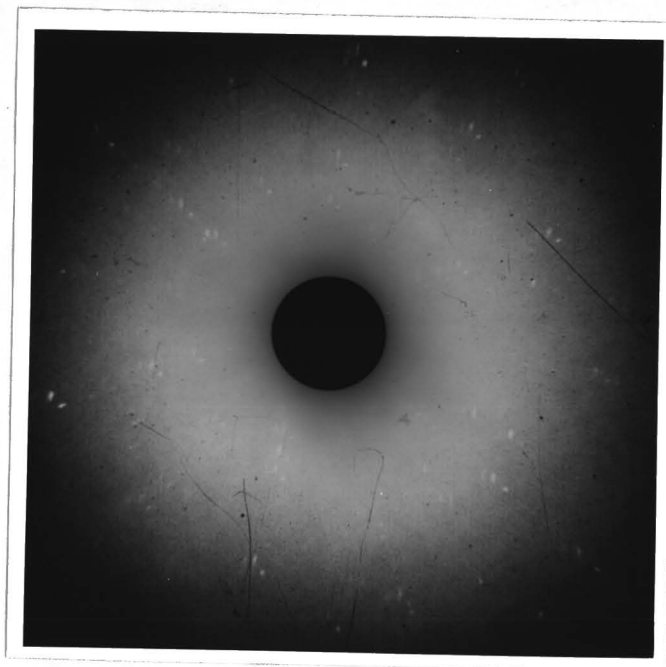
Door een vertikaal opgestelde buisoven B laat men langzaam een ampul met gesmolten Mn_5Ge_2 zakken. De bodem van de ampul is puntvormig; deze punt wordt het eerst afgekoeld en er ontstaan enkele kristalkiemen.

Door het verschil in kristallisatie-snelheden in de verschillende kristalrichtingen gaat een kristalrichting overheersen en er is kans op een éénkristallijne punt. De hele smelt wordt nu éénkristallijn indien de kroes verder in het koude gedeelte van de oven komt.

Het Mn_5Ge_2 heeft dan de hoge temperatuurfase. De hele procedure moet dan nog eens herhaald worden voor de lage temperatuurfase.

Het Mn_5Ge_2 werd met een snelheid van $12^\circ C./uur$ gestold en vervolgens door de overgangstemperatuur gehaald met een snelheid die varieerde van $3^\circ C./uur$ tot $1,5^\circ C./uur$. Het bleek dat bij $3^\circ C./uur$ geen volledige overgang naar de lage temperatuurfase plaatshad. Bij $1,5^\circ C./uur$ was dit wel het geval. Er werd echter nooit een éénkristallijn verkregen; altijd was de stof polykristallijn.

Er werden wel eenkristallen van de hoge temperatuurfase verkregen. Deze waren zeer klein. Hiervan werd een Laue-opname gemaakt.



Uit de opname blijkt dat het γ - Mn_5Ge_2 grofkristallijn is. Dit is als volgt te verklaren:

als het Mn_5Ge_2 stolt dan zet het uit. Dit veroorzaakt spanningen omdat het kwarts en het Mn_5Ge_2 beide meegeven. Het gevolg is dat de stof grofkristallijn wordt. Er kunnen af en toe wel eens eenkristallen ontstaan maar door de spanning barsten deze snel.

Het kan wel eens gebeuren dat er zo twee eenkristallen ontstaan die zeer weinig verschoven zijn.

Bovenstaande opname is er een voorbeeld van: de "punten" die zeer dicht bij elkaar liggen zijn er het gevolg van.

Tenslotte werd het volgende geprobeerd:

een éénkristal van de hoge temperatuurfase werd afgeschrokken naar kamertemperatuur. Vervolgens werd deze stof getemperd op 600°C. Daardoor ontstond - alhoewel de overgang 8 à 9 dagen duurde - een polykristallijn Mn_5Ge_2 van de lage temperatuurfase.

Er waren zeer grote verschillen tussen de ζ en α -fase. De ζ -fase was hard en niet bros. De α -fase die verkregen werd was altijd brokkelig, de hardheid ervan kon niet gemeten worden.

Van het α - Mn_5Ge_2 werden ook diffractie-opnamen gemaakt bij verschillende temperaturen. Dit werd gedaan omdat α - Mn_5Ge_2 (toevallig) getemperd op 500°C. een ander röntgenbeeld vertoonde dan α - Mn_5Ge_2 getemperd op 600°C. De resultaten zijn weergegeven in grafiek III. Men ziet hieruit dat een verandering al plaatsvindt bij 400°C. Deze zet zich voort bij hogere temperaturen. Aangezien er dus een verandering is wat het röntgenbeeld betreft heeft het niet veel zin om - zoals in de literatuur - de d^{-2} -waarden van α - Mn_5Ge_2 te geven. Wel werd een α - Mn_5Ge_2 -fase gemaakt die alle de in de literatuur gegeven lijnen bevatte.

Behalve bovenstaande röntgenopnames werden ook dilatometerproeven en magnetische metingen gedaan. Deze laatste metingen zijn weergegeven in grafiek II_a. Men ziet eruit dat het α - Mn_5Ge_2 voldoet aan alle in de literatuur vermelde eigenschappen. Het heeft een kompensatiepunt bij 124°C. (122°C. in de literatuur), een Curiepunt bij 460°C. (literatuur 437°C.) en een maximum in de magnetisatie bij 360°C. (literatuur 357°C.).

Er blijkt bovendien dat de $x - \text{Mn}_5\text{Ge}_2$ fase bijna overal verzadigd is, behalve bij de maximum magnetisatie.

Het dooreenlopen van de curves van $1,75 \text{ Wb/m}^2$ en van $1,8 \text{ Wb/m}^2$ is te wijten aan de onnauwkeurigheid van $\frac{dH}{dx}$ ($\pm 10\%$, zie hoofdstuk met magnetische opstellingen).

Het verloop van B_{remantie} als functie van de temperatuur is weergegeven in grafiek II_b. De temperatuur van het compensatiepunt is hier niet juist weergegeven omdat de oven waarin het sample zat een groot inwendig temperatuurverloop toonde. Deze oven werd niet gebruikt voor de bepaling van de $\sigma - T$ curves.

Uit deze metingen volgt dus pas dat $T = 124^\circ\text{C}$ een compensatiepunt is. Tevens werd de proef die door Gorter en Schulkes werd uitgevoerd herhaald.

Er werden ook $B-H$ krommes bepaald op dezelfde manier en bij dezelfde temperatuur als Fakidov deed. Er werd echter geen verschuiving van deze krommes waargenomen. Een verklaring hiervoor zal later gegeven worden.

De dilatometerproeven vertoonden een gedrag dat is weergegeven in grafiek I. Er blijkt dat bij 420°C een verandering van de uitzetting plaatsvindt. Bij deze temperatuur ligt het Curiepunt van $x - \text{Mn}_5\text{Ge}_2$. Toch is het gedrag van de dilatometerkurven niet dat wat men verwacht van een ferrimagnetische stof. Men verwacht namelijk dat de uitzettingscoëfficiënt (α) een langzaam toe- of afnemen vertoont tot het Curiepunt. Hier echter vertoont de het beeld zoals geschetst in figuur

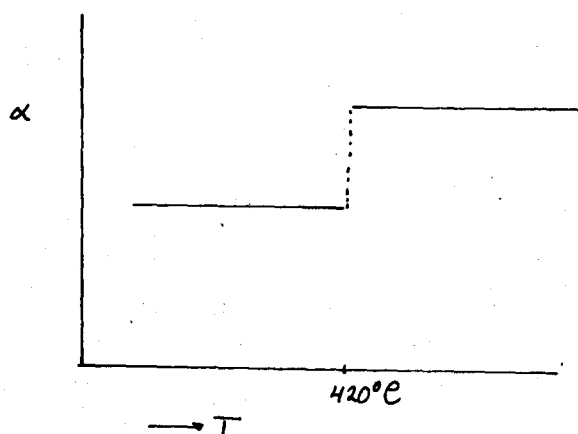


fig. 40

Uit het geheel van waarnemingen (dilatometer + röntgen) kan men de konklusie trekken dat er in het $x - \text{Mn}_5\text{Ge}_2$ twee fasen aanwezig zijn. Het Curiepunt wordt veroorzaakt door een overgang naar een andere fase. Dit wordt gesteund door het röntgenbeeld bij 400°C . dat anders is als dat bij 300°C . Men moet zich nu het volgende beeld voorstellen:

Er zijn twee fasen beneden de 630°C : x_1 en x_2 .

De x_2 -fase bestaat tussen 400°C . en 630°C .; de x_1 -fase bestaat tot 400°C .

De x_1 -fase is antiferromagnetisch. We kunnen met bovenstaande aannames verklaren:

1. de verandering van het röntgenbeeld

2. de dilatometerkurves

3. de verschuiving van de B-H kromme bij Fakidov.

(veel x_2 -fase) en het niet optreden daarvan bij hier gedane proeven (weinig x_2 -fase).

CONCLUSIE

De conclusies die uit het vóórstaande verslag moet worden getrokken zijn de volgende:

(1) de $x - \text{Mn}_5\text{Ge}_2$ fase bestaat niet. Er zijn twee fasen x_1 en x_2 .

(2) de " $x_1 - \text{Mn}_5\text{Ge}_2$ " fase vertoont het magnetische gedrag vermeld in de literatuur.

(3) door aanname dat er een $x_2 - \text{Mn}_5\text{Ge}_2$ fase aanwezig is die antiferromagnetisch is, die ontstaat bij 400°C . en die verdwijnt bij 630°C ., is te verklaren waarom een B-H verschuiving optreedt.

APPENDIX

De meetopstellingen

De magnetische opstellingen

Het meten van de magnetisatie van een stof kan berusten op het volgende:

een stof in een magneetveld ondervindt de volgende kracht:

$$F_x = M \frac{dH}{dx}; \quad M = \text{magnetisch moment}, \quad H = \text{veld.}$$

Wil men de magnetisatie als functie van de temperatuur meten dan moet men de mogelijkheid hebben om de temperatuur te variëren. Dit gebeurt meestal met een oventje. Om te voorkomen dat het veld van de magneetpolen door temperatuurverhoging kan veranderen moet of magneetpool of het oventje gekoeld worden. De koeling van de magneetpolen kon in dit geval niet toegepast worden omdat de konstruktie van de magneet dit niet toeliet. Daarom werd naar een oventje uitgekeken dat zelfgekoeld was. Om hoge velden te bereiken moet dit oventje zo klein mogelijk zijn. Tevens moet het oventje van niet-magnetisch materiaal gemaakt worden. In de literatuur zijn weinig van deze oventjes bekend.

Aan de T.H.E. werd door Weyts een oventje ontwikkeld dat tot 1000°C . kan gaan, dat watergekoeld is en dat slechts $\sim 3 \text{ cm}$. in diameter is. Toch kon dit oventje niet gebruikt worden omdat het in combinatie met de reeds aanwezige magneet niet tot grote velden kon leiden.

Daarom werd door ons een ander oventje gemaakt dat $11,8 \text{ mm}$. in diameter is en dat tot 500°C . kan gaan. Het oventje werd van (paramagnetisch) messing gemaakt. De konstruktie is geschetst in onderstaande figuur.

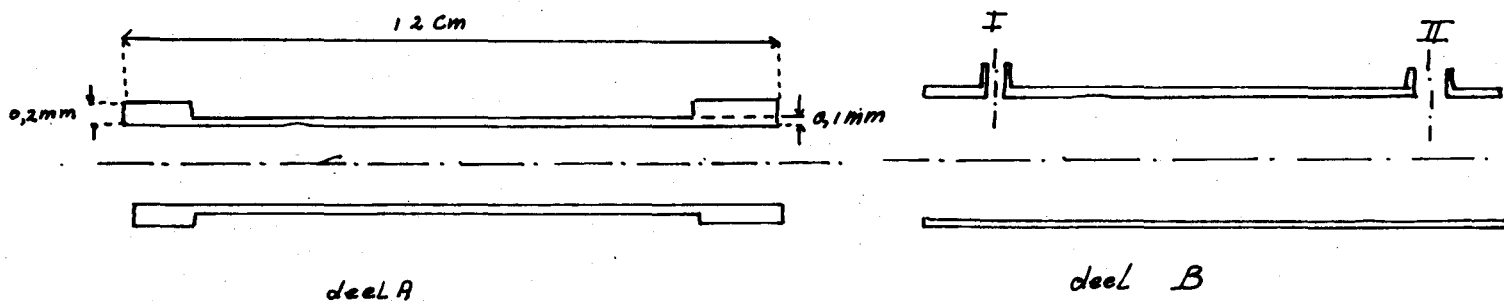


fig 41

Eerst werd om deel A een draad van 0,1 mm. gewonden.
 Vervolgens werd deel B om A geschoven en vastgesoldeerd
 met hardsoldeer. Door I wordt water toegevoegd; dit
 volgt de draad die om deel A gewonden is en gaat door
 II naar buiten. De ruimte van 0,1 mm. geeft voldoende
 mogelijkheid voor het water om te zorgen dat de buitenkant
 van het oventje volkomen koel is als het oventje op
 500° C.

Waarom is de draad nodig?

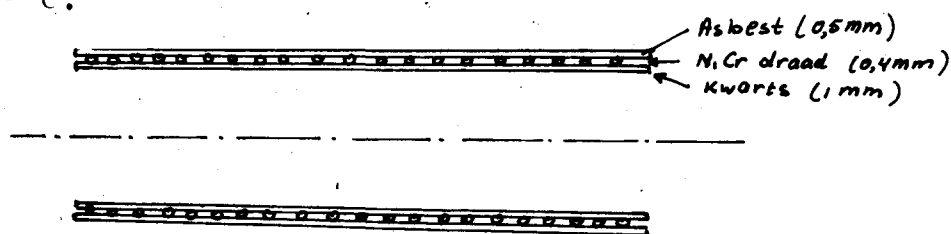


Fig. 42

De oventraad was bilifair gewikkeld. Er werden geen speciale voorzorgen genomen om de draad bijzonder vast te leggen. Als oventraad werd NiCr gekozen omdat dit niet oxydeert en omdat het niet ferromagnetisch is. Omdat het oventje zo klein is heeft het een kleine warmtecapaciteit. Deze hangt af van:

- X (1) de snelheid van het koelwater *↓ cal.*
- (2) het sample wat in het oventje gestopt wordt.
- 7 De snelheid van het koelwater werd zo gekozen dat het sample geen invloed had. Verder zijn er nog twee factoren die een rol spelen:
 - (1) het temperatuurverloop in het oventje
 - (2) de temperatuur op een bepaalde plaats van het oventje als functie van de spanning die aangelegd wordt om die temperatuur te bereiken.

Deze laatste is van bijzonder belang omdat het oventje te klein is om behalve het sample - wat in een geëvacueerde kwartsbuis zit - nog een thermokoppel te bevatten. Het oventje werd in verticale toestand geijkt.

met of zonder sample

voor a/s of anders gesloten

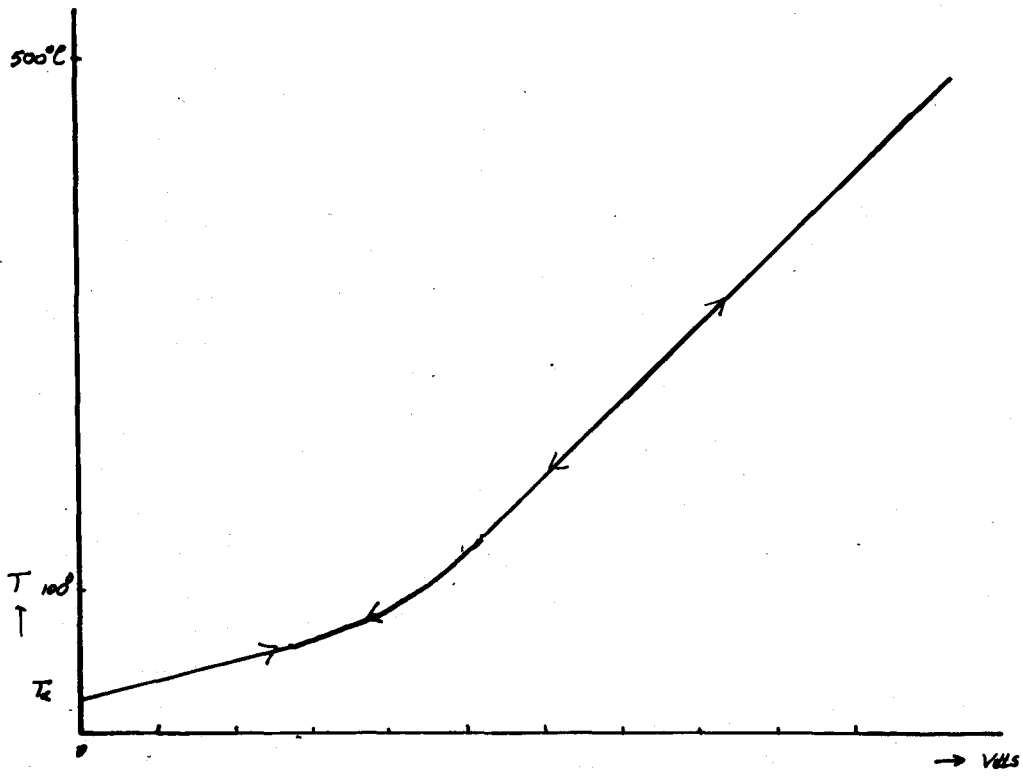


fig 43

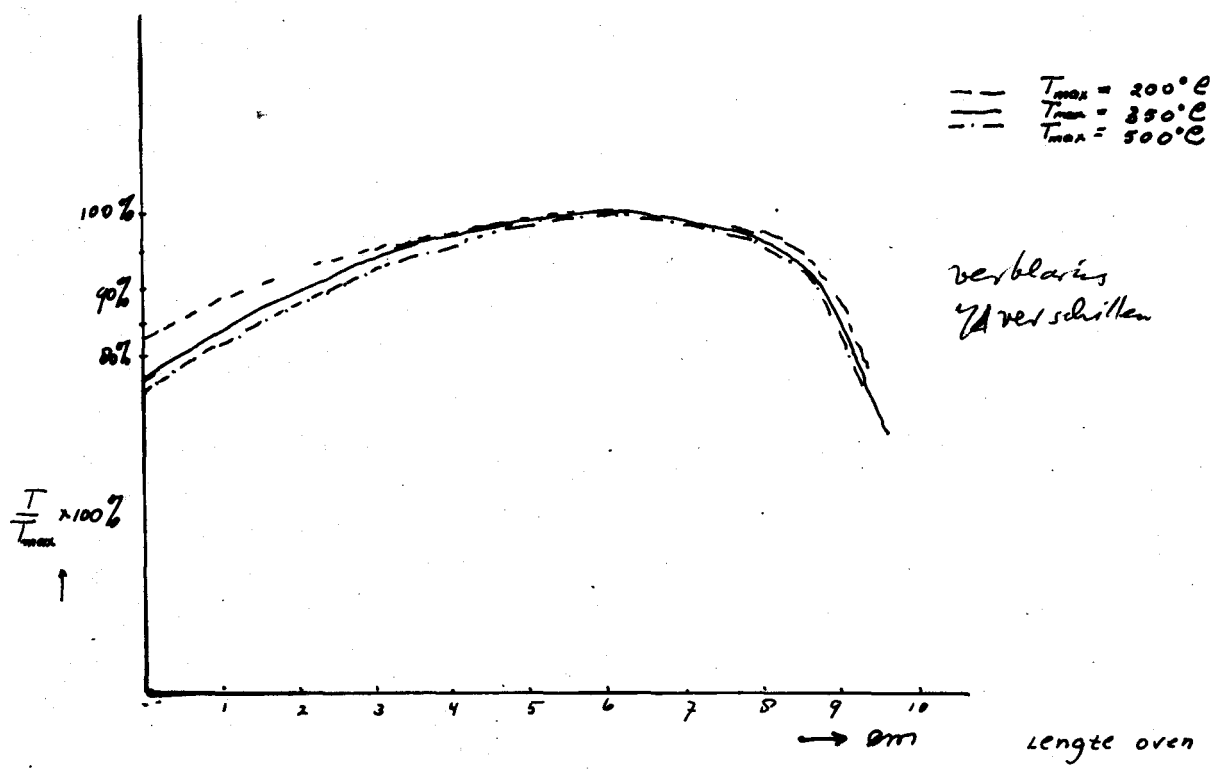


fig 44

Uit voorgaande figuren blijkt dat het oventje buitengewoon goed geschikt is. Het heeft:

- (1) bijzonder kleine temperatuurverval: over één cm. 2%, over 2 cm. 3% en over 4 cm. slechts 5% verval.
- (2) het oventje vertoont geen hysteresis wat betreft het verband tussen spanning en temperatuur
- (3) het blijkt dat het oventje bijzonder snel is. In 2 min. heeft het een temperatuurtraject van 500°C. kunnen doorlopen en veranderde daarna niet meer.

Een nadeel van het oventje is dat de koeling steeds konstant moet blijven enddat het een grote stroom nodig heeft (4A).

Het oventje werd gebruikt in een opstelling die geschetst is in onderstaande figuur. Het sample werd geplaatst in het "homogene" gedeelte van

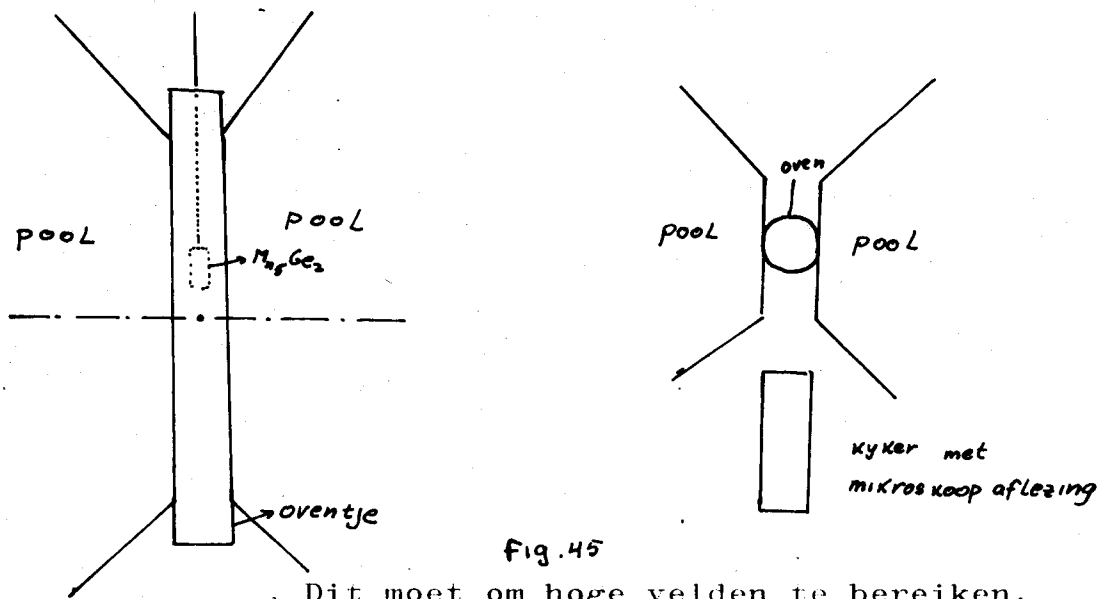


Fig. 45

. Dit moet om hoge velden te bereiken.

Alhoewel de $\frac{dH}{dx}$ dus klein was (2 - 4% van H) veranderde hij in dat gebied sterk. Daarom moesten de volgende maatregelen worden toegepast:

- (1) het sample Mn_5Ge_2 moest steeds op dezelfde plaats gehouden worden; verandert het Mn_5Ge_2 van plaats in het veld dan ondervindt het een andere kracht. Daarom werd aan het sample - buiten het magneetveld - een permanent magneetje van ferroxdure bevestigd.

Demoures!

Dit hing weer in een spoel. De stroom door de - korte - spoel zorgde ervoor dat het ferriet een kracht onder- vond, die de kracht waarmee aan het Mn_5Ge_2 getrokken werd compenseerde. Als nulaanduider werd een balans gebruikt. ?

- (2) de $\frac{dH}{dx}$ moest bepaald worden op de plaats van het Mn_5Ge_2 . Daarom moest deze plaat gereproduceerd kunnen worden. Dit gebeurde met een kijker met mikroskoopaflezing. Ondanks dit kon de $\frac{dH}{dx}$ slechts op $\pm 10\%$ bepaald worden. Om het relatieve verloop van de remanentie met de temperatuur te meten werd een opstelling gebruikt geschetst in onderstaande figuur. Deze opstelling was bijzonder gevoelig voor storingen.

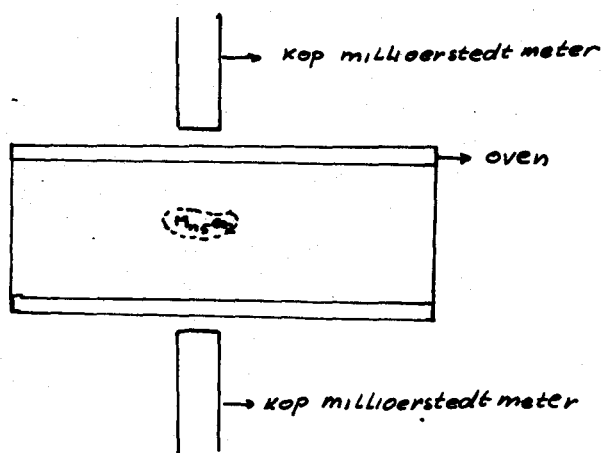


fig 46

De dilatometeropstelling

De dilatometeropstelling is geschetst in de volgende figuur. Het sample zat in een kwartsschuitje. Hiervoor werd niet gekompenseerd. De opstelling werd ontwikkeld door Ir. A.A.C.M. van den Broek.

Er werden de volgende verbeteringen aangebracht:

1. de aan-uit regeling werd vervangen door een continue regeling.
2. de temperatuurgradiënt werd verbeterd door de aanwezigheid van een roestvrij stalen pijp in de oven.
3. het sample werd onder een beschermende atmosfeer (Ar) opgewarmd.

De nadelen van de opstelling zijn:

1. de opstelling vertoont instabiliteiten over lange tijd.
2. zij vertoont een nulpuntsverloop.

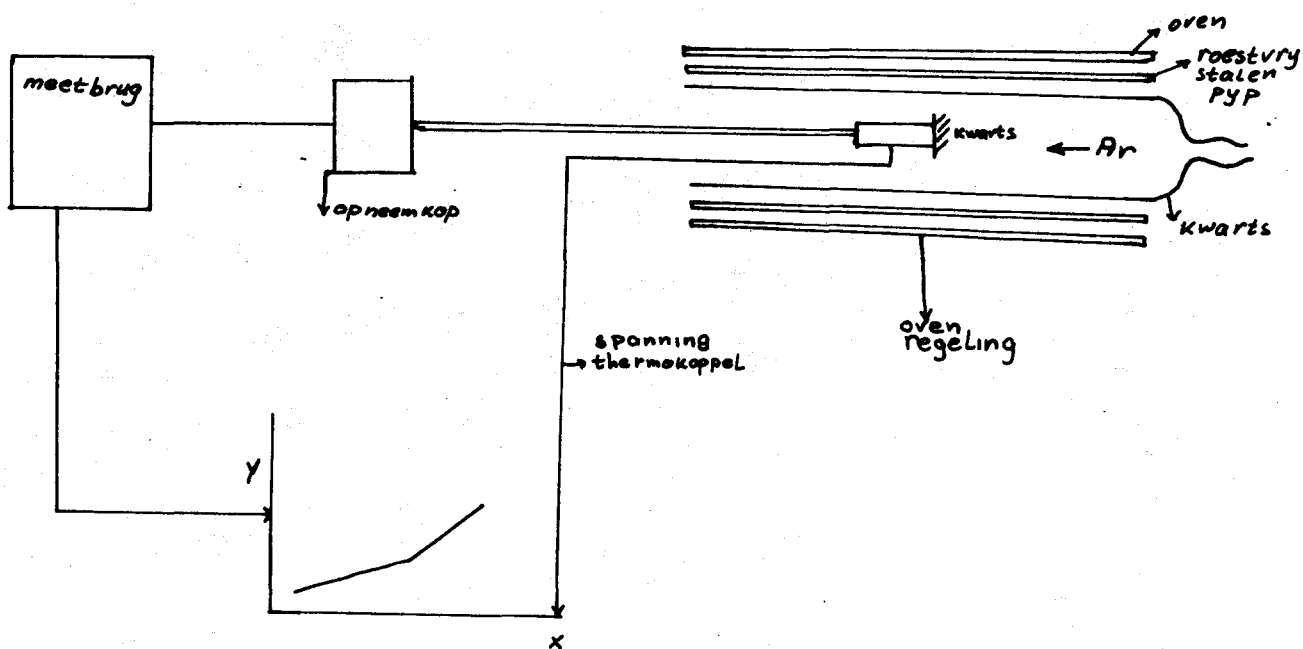
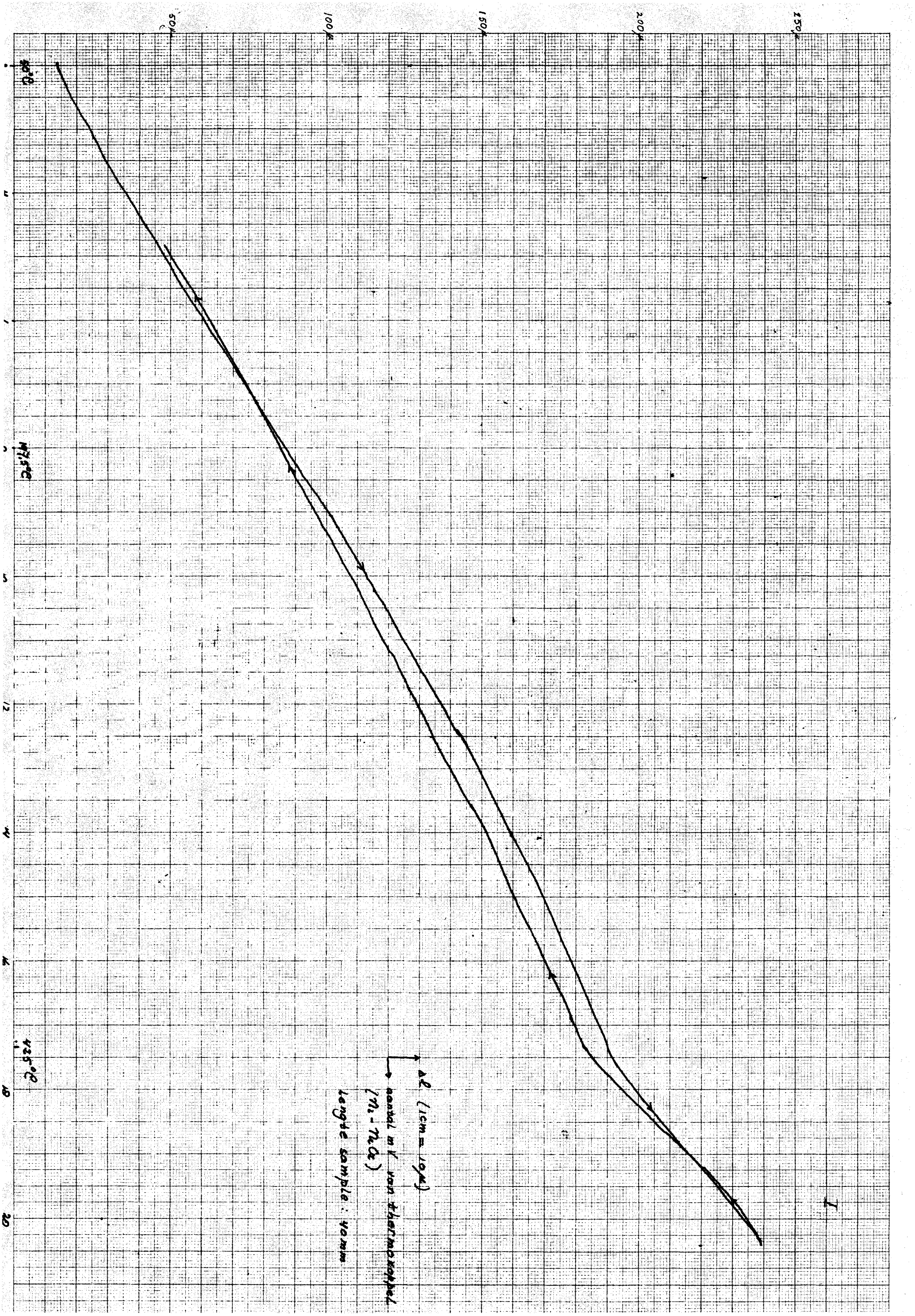


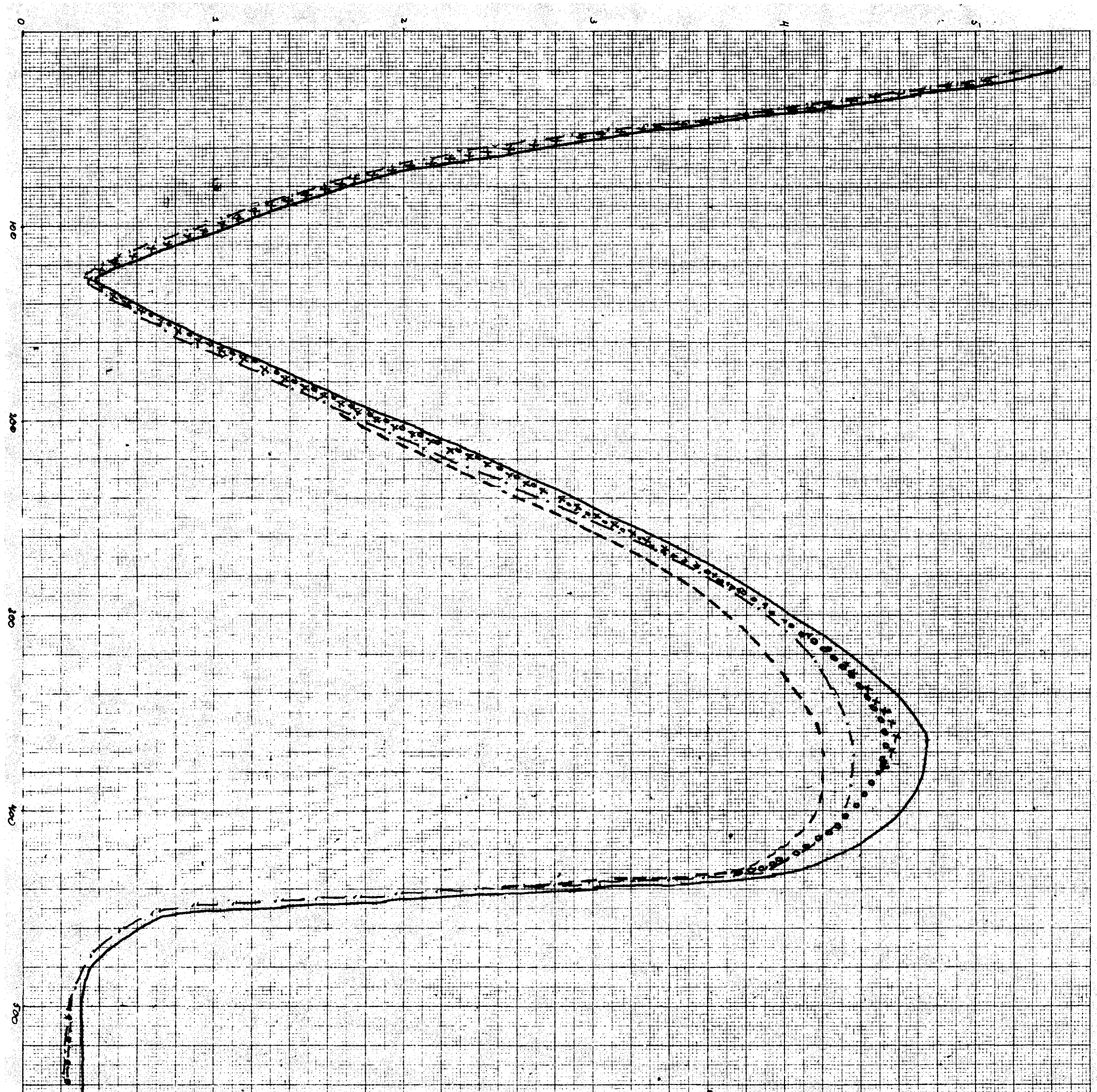
fig 47.

LITERATUURLIJST

1. L. Neël, Ann. Phys. Lpz. 3; 1948 S. 137
2. E.W. Gorter en J.A. Schulkes, Phys. Rev. 90 (1953) 487
3. K. Yasukochi, K. Kanematsu, T. Ohoyama
J. Phys. Soc. Japan 15 (1969) 932
4. S.S. Levina; V.N. Novogrudskii I.G. Fakidov
Soviet Physics Solid State; vol. 4 no. 11
Soviet Physics JETP; vol. 18 no. 1
Soviet Physics JETP; vol. 20 no. 1
5. U. Zwicker, E. Jahn, K. Schubert
Z. Metallurgie 40, 1949
6. F.A. Hames en D.S. Eppelheimer; Nature 162; 1948, 968
7. R.J. Quigg, G.P. Conard en J.F. Libsch:
I. Metals 7; 1955, 359
8. I.G. Fakidov, N.P. Grazhdankina en V.N. Novogrudskii:
Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. 20 no. 12; 1956
9. S.D. Margolin en I.G. Fakidov:
Fiz. Metal. Metalloved 7; no. 5; ed. 2; 1957
I.G. Fakidov en Yu. N. Tsiovkin:
Fiz. Metall. Metalloved 7; no. 5 685-688; 1959
10. K. Yasukochi, T. Ohoyama, K. Kanematsu:
J. Phys.Soc. Japan 14; 1959, 1820
11. K. Yasukochi, T. Ohoyama, K. Kanematsu:
J. Phys.Soc. Japan 15; 1960, 2358
12. K. Yasukochi, T. Ohoyama, K. Kanematsu:
J. Phys.Soc. Japan 16; 1961, 352
13. K. Yasukochi, T. Ohoyama, K. Kanematsu:
J. Phys.Soc. Japan 16; 1961, 429
14. K. Yasukochi, T. Ohoyama, K. Kanematsu:
J. Phys.Soc. Japan 16; 1961, 1123
15. K. Yasukochi, T. Ohoyama, K. Kanematsu:
Proceedings of the International Conference on Magnetism
and Crystallography; 1961

16. Yoshio Tawara en Kioyoo Satoo:
J. Phys. Soc. Japan; vol. 18 no. 6, 773
17. V.G. Shavrov, E.A. Turov:
Soviet Physics JETP; vol. 18 no. 1; 1964
18. V.G. Shavrov, E.A. Turov, Yu. P. Sikhin:
Soviet Physics JETP; vol. 20 no. 1; 1965
19. Meiklejohn en Bean:
Phys. Rev. 105, 904
20. R. Ciszewski:
Phys.Stat.Sol. 4, 199; 1964
21. R. Ciszewski:
Phys.Stat.Sol. 7, 1015; 1964
22. R.F. Jackson, R.G. Scurlock, D.B. Utton, E.M. Wray:
Proc.Phys.Soc.; 1965, vol. 85, blz. 127
23. K. Kanematsu:
J. Phys.Soc. Japan, blz. 85; 1962
24. S.K. Banerjee:
Proc. Phys.Soc., blz. 883
25. Brunke:
Ann. Phys. 5; 21; 1934
26. A.J. Bradley en J. Thewlis:
J. Proc.Roy, Soc.; A 115, blz. 456; 1927
27. G.D. Preston:
Phil.Mag. 5; 1198; 1928.





— magnetisatie bij 195 Wb/m²
 -x- magnetisatie bij 190 Wb/m²
 o o magnetisatie bij 185 Wb/m²
 --- magnetisatie bij 180 Wb/m²
 ··· magnetisatie bij 175 Wb/m²

daar waar de krommen van de verschillende veldsterkten
 over elkaar vallen zijn met alle lijnen getrokken

0-10 cm/gy
 I (°C)

$$1 \text{ cm/gy} = 4 \pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{A}}{\text{m}}$$

0

II

Prognose
(willekeurige eenheden)

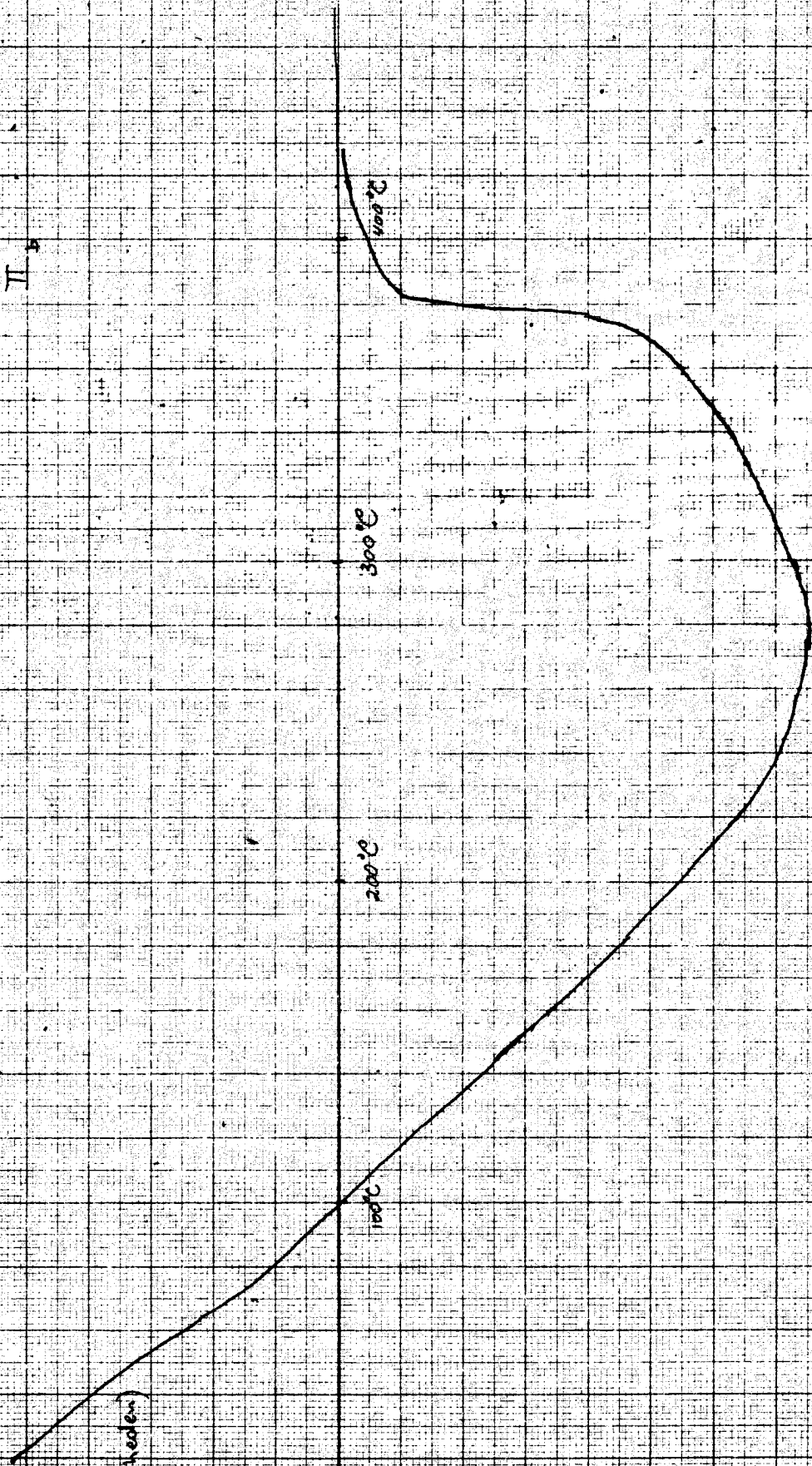
2000

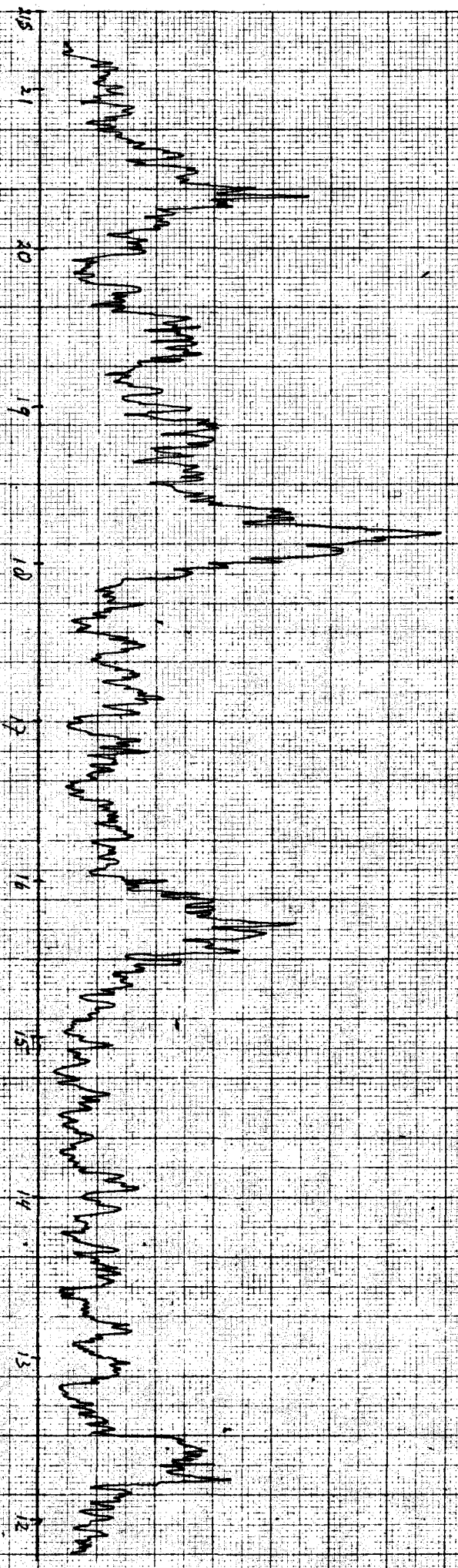
2000

2000

2000

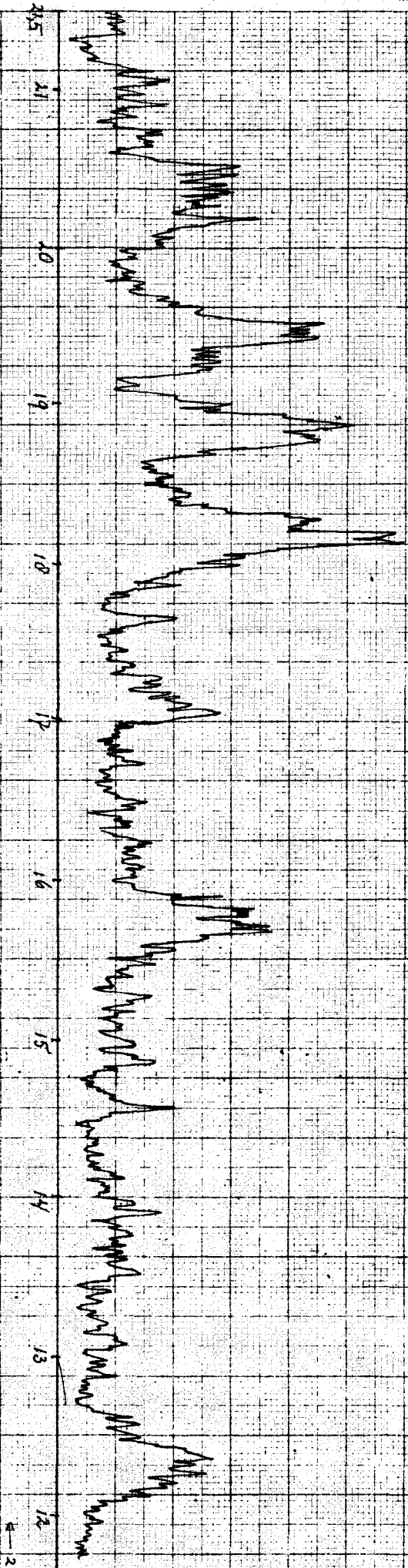
2000





temp. 630°

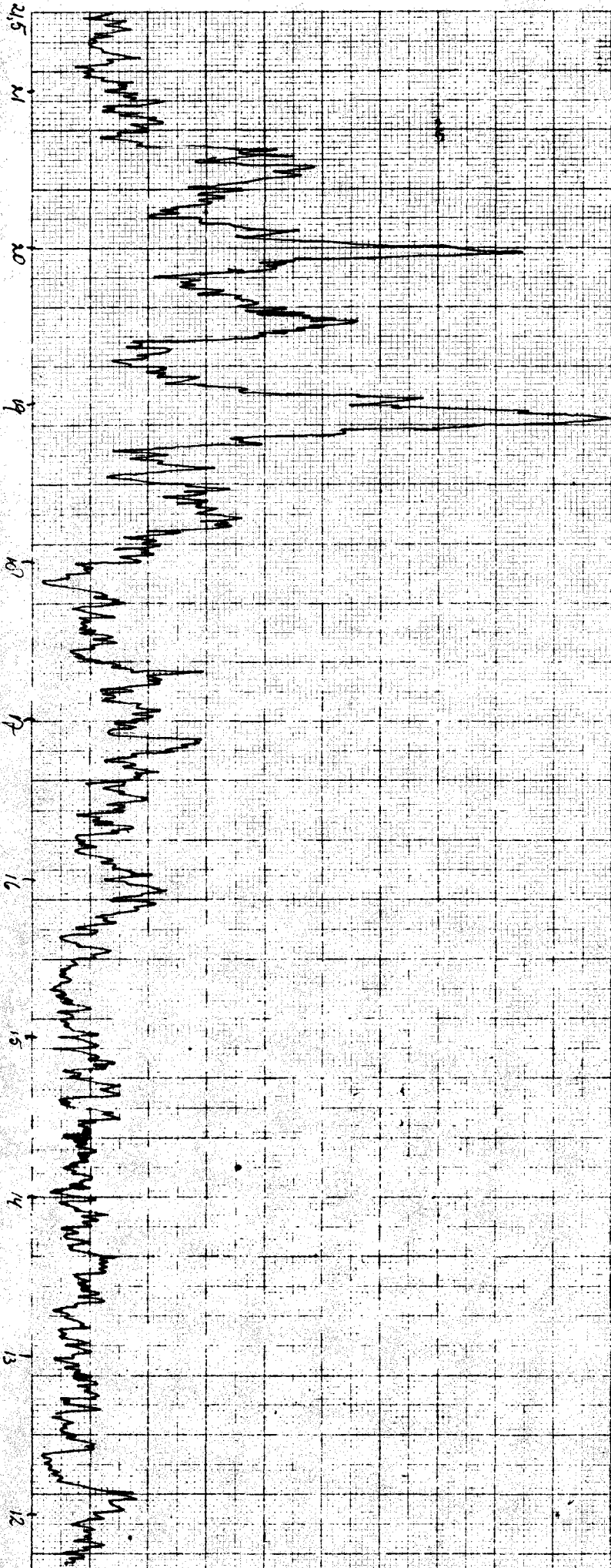
temp. 500°



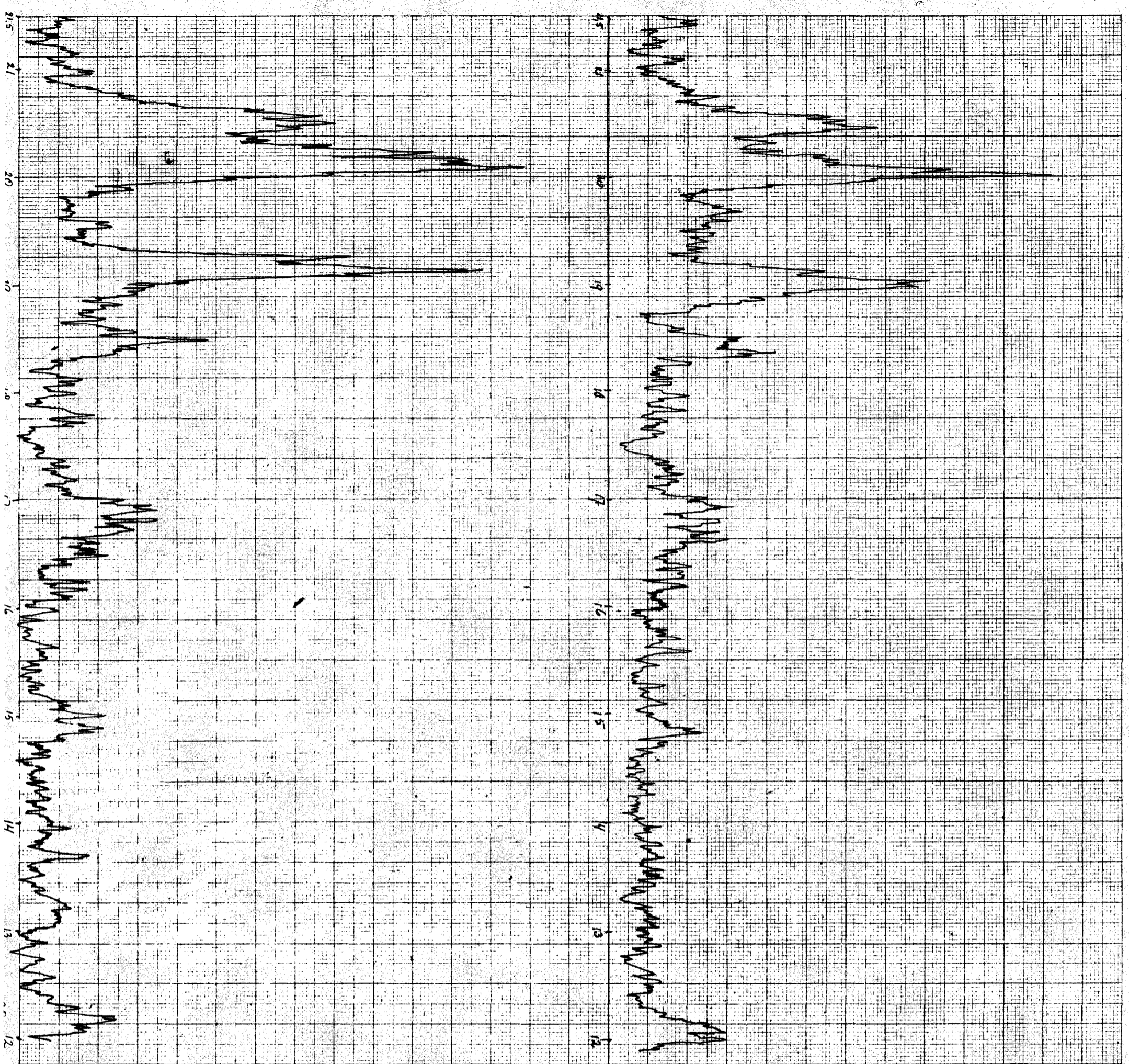
← 20

temperature 400°

dry & deoxygenating
zirconium filter



← 20



Temperatur 300°C

Temperatur 20°C
 stark beidseitig
 Zirkonoxid