

# Heusler 合金 $\text{Co}_2\text{TiSn}$ 的磁性与输运性能\*

张 炜<sup>1)</sup> 千正男<sup>1)†</sup> 隋 郁<sup>1)</sup> 刘玉强<sup>1)</sup> 苏文辉<sup>1)</sup> 张 铭<sup>2)</sup> 柳祝红<sup>2)</sup> 刘国栋<sup>2)</sup> 吴光恒<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 哈尔滨工业大学凝聚态科学与技术中心, 哈尔滨 150001)

<sup>2)</sup> 中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100080)

(2004 年 12 月 14 日收到, 2005 年 3 月 3 日收到修改稿)

通过对 Heusler 合金  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  磁性和输运性能的实验研究, 发现低场中  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  呈现出亚铁磁性, 电阻和霍尔电阻率在温度低于 8K 时均出现异常. 同时分析了电输运的散射机制, 并对反常霍尔效应产生的机制进行了探讨.

关键词: Heusler 合金, 磁性, 输运性能

PACC: 7500, 5225F

## 1. 引 言

Heusler 合金是高度有序的三元金属间化合物, 具有立方  $L2_1$  结构, 属于  $Fm\bar{3}m$  空间群, 其一般化学式为  $X_2YZ$ . 由于其独特的输运、电性和磁性, Heusler 合金备受关注. 在大多数 Heusler 合金中, 磁矩主要由  $Y$  原子提供. 但是, 就 Heusler 合金  $\text{Co}_2YZ$  来说,  $X$  位的  $\text{Co}$  原子的存在, 情况有所不同. 除了  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  之外, 磁矩主要是由  $\text{Co}$  原子提供的. 与其他  $X$  位不是  $\text{Co}$  原子的 Heusler 合金不同的是,  $\text{Co}_2YZ$  中  $\text{Co}$  原子的磁矩随  $Y$  原子的不同而发生变化, 磁矩值从  $0.3\mu_B$  变化到  $1.0\mu_B$ <sup>[1]</sup>.  $\text{Co}$  原子的磁矩对局域环境有很强的依赖关系<sup>[2]</sup>. Heusler 合金系列  $\text{Co}_2Y\text{Sn}$  ( $Y$  为  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ti}$  和  $\text{Zr}$ ) 中,  $\text{Co}$  原子的最近邻为  $Y$  原子和  $\text{Sn}$  原子, 不同的  $Y$  原子使它们的磁性不尽相同.  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  和  $\text{Co}_2\text{ZrSn}$  的磁相变温度都高于 350K, 而  $\text{Co}_2\text{NbSn}$  的铁磁相变温度随样品不同而不同, 在 100K 至 120K 间变化. 从 2K,  $1.43 \times 10^6 \text{ A/m}$  的磁化强度测量中估计的  $\text{Co}_2\text{TiSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{ZrSn}$  和  $\text{Co}_2\text{NbSn}$  每分子的饱和磁矩分别为  $1.96\mu_B$ ,  $1.46\mu_B$  和  $0.69\mu_B$ <sup>[3]</sup>. 其中  $\text{Co}_2\text{NbSn}$  是特别有趣的, 结构相变温度高于磁相变温度, 即在顺磁相中, 随着温度的下降,  $\text{Co}_2\text{NbSn}$  由立方  $L2_1$  结构变为正交结构或四方结构. 而且, 不同样品的结构相变结束温度不同, 在 200K 至 250K 间变化<sup>[4-6]</sup>. Fuji 等人计算了它在低温

相和高温相的能带结构, 得出结论: Jahn-Teller 效应引起了晶格畸变, 情形类似 Heusler 合金  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ <sup>[7-9]</sup>. 相比而言,  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  和  $\text{Co}_2\text{ZrSn}$  除了磁性外, 在其他方面研究是很少的. 本文将对  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  的输运性能进行研究, 同时还给出了磁性测量结果.

## 2. 实 验

样品由高纯度(99.9%)的金属( $\text{Co}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Sn}$ )按化学配比称好后放入电弧炉水冷铜坩锅中反复熔炼. 将熔炼成的锭子, 放在甩带机里, 在氩气的保护下, 从熔融状态喷到高速旋转的  $\text{Cu}$  轮上, 达到急速冷却的效果.  $\text{Cu}$  轮的旋转速度是 25m/s. 室温 x 射线粉末衍射证实样品为单相, 为高度有序的  $L2_1$  结构(空间群为  $Fm\bar{3}m$ ). 进而由检索到的所有特征衍射峰, 计算得到了晶格参数  $a$  为 0.6052nm. 美国 Quantum Design 公司生产的物性测量系统(Physical Property Measurement System, 简称 PPMS)的 ACMS 和电阻选项用来进行磁测量和电阻测量, ACT 选项用来测量霍尔效应. 电阻和霍尔效应都采用四端法进行测量.

## 3. 结果和讨论

### 3.1. 磁测量

图 1 是在不同温度  $T$  测定的  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  甩带样品的磁化曲线. 可以看出当温度为 5K 时, 磁化强度在

\* 国家自然科学基金(批准号: 10304004)及哈尔滨工业大学校基金(批准号: HIT2002.46)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zqian@hit.edu.cn

$3.98 \times 10^5 \text{ A/m}$  以上的磁场作用下才开始趋于饱和,表明样品的磁晶各向异性是很高的.外推得到的 0K 时的自发磁化强度  $M_s(0)$  为  $37.78 (\text{A} \cdot \text{m}^2)/\text{kg}$ , 经过换算求得每分子的磁矩约为  $1.92\mu_B$ . 在  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  中, Ti 原子提供磁矩非常小,可以忽略<sup>[10]</sup>,提供磁矩的主要是 Co 原子.由此得到每个 Co 原子提供的磁矩约为  $0.96\mu_B$ ,这和早期的测量结果是很相近的<sup>[31]</sup>.

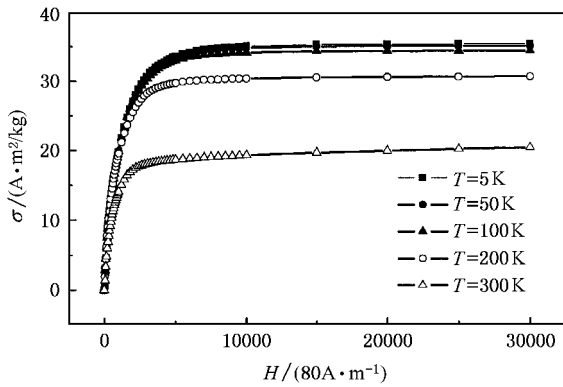


图 1  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  不同温度时的磁化曲线

Mohn 等人研究  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  的磁性时发现,Co 原子和 Ti 原子间的耦合是反平行的<sup>[11]</sup>.这个结果表明,  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  具有亚铁磁基态.图 2 给出了  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  在  $7.96 \times 10^3 \text{ A/m}$  和  $3.98 \times 10^6 \text{ A/m}$  磁场中的热磁曲线,从图中可以看出,用  $7.96 \times 10^3 \text{ A/m}$  的外加磁场测量时,没有破坏其亚铁磁性的排列.而磁场升至  $3.98 \times 10^6 \text{ A/m}$  时,基本上已经达到饱和状态.随着温度的升高,原子的热运动加剧,原子磁矩的无序倾向增大,导致磁化强度下降.另外,我们利用分子场理论,由热磁曲线的数据作  $M^2-T$  曲线,再将曲线的线性部分外推至  $M^2 = 0$ ,确定出  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  的居里温度为  $360\text{K}$ ,这和文献中报导的结果相同<sup>[12]</sup>.

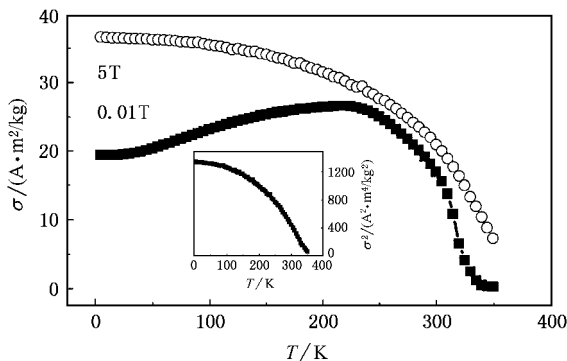


图 2  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  在不同外场作用下的磁化强度  $M$  和温度  $T$  的关系曲线 插图为  $M^2-T$  曲线

### 3.2. 输运测量

$\text{Co}_2\text{TiSn}$  的整个电阻行为类似金属.剩余电阻比率  $\rho_{300\text{K}}/\rho_{5\text{K}} \approx 1.4$  表明了样品中残余应力或无序的存在.电阻曲线最引人注意的特征是零场下低温电阻出现明显的异常行为.如图 3 所示.电阻在温度为  $5\text{K}$  达到最小值后出现急剧增加,  $7.2\text{K}$  左右异常行为结束.而在  $1.59 \times 10^6 \text{ A/m}$  磁场中,低温异常行为消失.

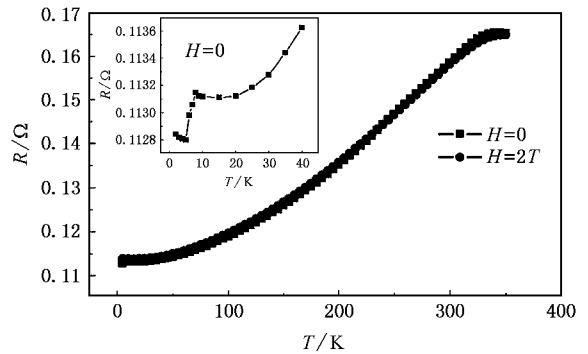


图 3  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  电阻  $R$  和温度  $T$  的关系曲线 插图为低温的电阻和温度的关系曲线

一般说来,铁磁材料的电阻率  $\rho(T)$  有三种来源:

$$\rho(T) = \rho_r + \rho_e(T) + \rho_m(T), \quad (1)$$

这里  $\rho_r$  为剩余电阻率,  $\rho_e(T)$  来自电声子散射的贡献,低温时,电声子散射和  $T^5$  成比例;在顺磁相内,随温度线性变化.而  $\rho_m(T)$  主要来自电子-电子散射和电子-磁子散射,就铁磁元素 Fe, Co 和 Ni 来说,其电子-电子间的散射和  $T^2$  是成正比的<sup>[13]</sup>, Watts 等人报道了电子-磁子散射也和  $T^2$  成正比<sup>[14]</sup>.

为了分析电输运中的散射机制,根据 Matthiessen 定则,我们将总电阻率分离为剩余电阻率和与温度相关的部分:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_L(T), \quad (2)$$

假定实验数据遵循

$$\rho_L(T) = cT^n. \quad (3)$$

由  $\ln(\rho - \rho_0)$  和  $\ln(T)$  的关系可给出一条曲线,曲线斜率对应于局域幂指数  $n$ ,如图 4 所示.

数据分析表明,  $35\text{K} < T < 315\text{K}$  的温度范围内,  $n$  值接近 2,可见电子与电子、电子与磁子间的作用是主要的散射机制.而对于  $10\text{K} < T < 35\text{K}$ ,电阻变化很小.电阻率和温度间的平方关系发生偏离,这可

能是由自旋波激发的过程中,能隙的出现引起的<sup>[15]</sup>。

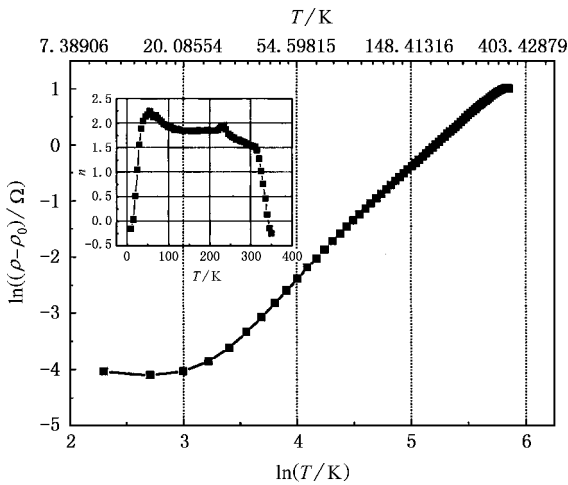


图 4  $\ln(\rho - \rho_0)$  和  $\ln T$  的关系曲线 插图为局域幂指数  $n$  与温度  $T$  的关系

图 5 给出了  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  霍尔效应的测量结果.在铁磁材料中,霍尔电阻率与外磁场不再是简单的线性关系.霍尔效应是由两部分贡献组成的,霍尔电阻率  $\rho_H$  写成

$$\rho_H = \frac{E_y}{J_x} = \mu_0(R_0 H + R_S M), \quad (4)$$

$$\rho_H = R_0 H + 4\pi R_S M, \quad (5)$$

其中,  $E_y$  为横向霍尔电场,  $J_x$  为纵向电流密度,第一项是由电子受到洛伦兹力作用引起的正常霍尔效应的电阻率,与外磁场  $H$  成正比,  $R_0$  为正常霍尔系数.第二项为反常霍尔效应的电阻率,与磁化强度  $M$  成正比,  $R_S$  为反常霍尔系数.由于铁磁材料中存在反常霍尔效应,极大的妨碍了对正常霍尔效应的观察.但是,当  $R_S \gg R_0$  时,可以利用霍尔电阻率和磁场的关系曲线的斜率来求出  $R_0, R_S$ .

$$\text{低场斜率} \quad R_H = \left( \frac{\partial \rho_H}{\partial H} \right)_{H \rightarrow 0} \cong R_S, \quad (6)$$

$$\text{高场斜率} \quad R_H = \left( \frac{\partial \rho_H}{\partial H} \right)_{H \rightarrow \infty} \cong R_0, \quad (7)$$

再利用

$$R_0 = (n_0 e)^{-1}, \quad (8)$$

可以确定载流子密度  $n_0$  和载流子类型,其中  $e$  为电子电荷.

从  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  在不同温度时的霍尔电阻率和磁场的关系曲线中可以很容易地看出反常贡献的存在.

同时,温度为 5K 时的曲线和其他的曲线存在明显不同.为了进一步明确霍尔电阻率在低温的变化细节,我们测量了 2K, 3K, 4K, 5K, 6K, 7K, 8K 的霍尔电阻率和磁场的关系曲线,如图 6 给出了低场部分的测量结果.我们发现霍尔电阻率低温出现异常行为,这种行为不但与温度有关,而且受磁场的影响也是很大的.当温度为 2K 时,磁场高于  $7.96 \times 10^4 \text{ A/m}$ ,异常行为消失.随着温度升高,异常行为消失所需的磁场越来越小,温度升到了 7K 后,异常行为在零场时已经完全消失了(如图 6 插图所示).这个温度接近于零场下低温电阻急剧下降的温度,我们认为这种异常行为是由超导杂质引起的.随着温度与磁场的增加,超导态被破坏,异常行为消失.

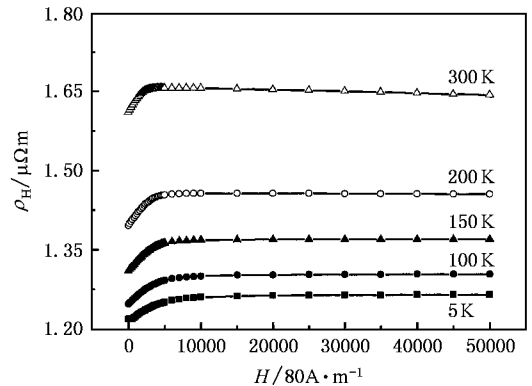


图 5  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  的霍尔电阻率  $\rho_H$  和磁场  $H$  的关系曲线

利用图 5 霍尔电阻率和磁场的关系曲线的高场斜率,我们得到了  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  的正常霍尔系数  $R_0$ .随着温度的升高,  $R_0$  的符号由正变到负,意味着由空穴导电为主转变到电子导电为主.进而利用(8)式得出了载流子浓度随温度的变化关系,如图 7 所示.其中 8K 时  $n_0 = 1.5962 \times 10^{28} / \text{m}^3$ ,此处载流子浓度  $n_0$  为空穴浓度和电子浓度的差值.

采用自由电子模型,利用

$$n_0 V_c = V_c / e R_0, \quad (9)$$

得到每个原胞内的有效载流子数,其中  $V_c$  为原胞体积.求得温度为 8K 时每原胞内有效载流子数为 3.48 个,这个值比电子和空穴同时存在时大.温度低于 130K 时,载流子数目变化不大.但是温度高于 130K 时,载流子增大了一个数量级,并且从 141K 到 142K 开始改变符号.表明此温度处电子结构发生了变化.

此外,在铁磁材料中,习惯上通过比较反常霍尔系数( $R_S$ )和零场电阻率( $\rho_{xx}$ )决定反常霍尔效应的

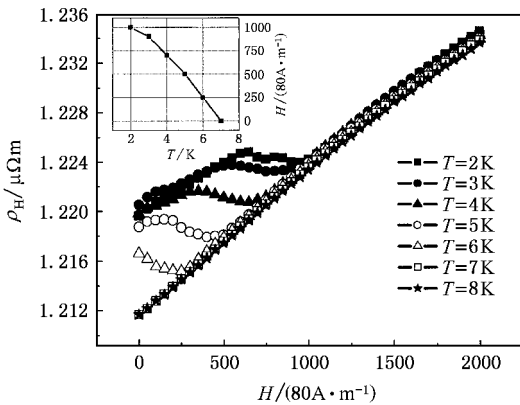


图6 当温度从2K升至8K的霍尔电阻率  $\rho_H$  和磁场  $H$  的关系曲线 插图为异常行为消失所需的磁场  $H$  和温度  $T$  的关系

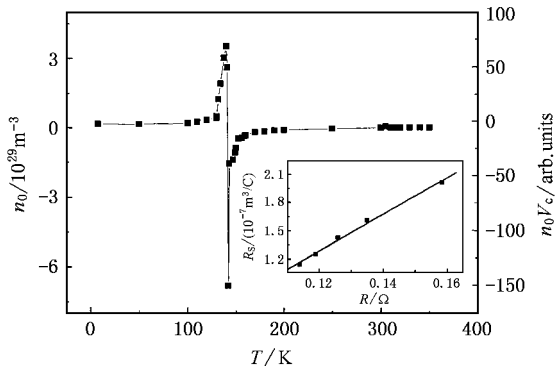


图7 载流子浓度  $n_0$  和温度  $T$  的关系 插图为反常霍尔系数  $R_S$  和零场电阻  $R$  的关系

起源.  $R_S$  取决于两种不同的机制,即经典的 Smit 斜交散射和非经典运输(侧跃机制).  $R_S$  和  $\rho_{xx}$  的关系可以写成:

$$R_S = a\rho_{xx} + b\rho_{xx}^2, \quad (10)$$

其中  $a, b$  为常数,第一项描述了斜交散射,即杂质对载流子的散射,以霍尔角  $\phi_{sk}$ (载流子轨迹的平均偏斜的斜交散射角)为特征.第二项描述了非经典运输机制,以传导电子在杂质中心散射前后的晶格横向位移  $\Delta y$  为特征.

由图7插图给出的反常霍尔系数  $R_S$  和零场电阻  $R$  的关系曲线,可进一步探讨  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  中反常霍尔效应产生的机制.其中  $R_S$  是利用图5中曲线的低场斜率得到的.从图中可以看出,  $R_S$  为正值,且和  $R$  成正比,零场电阻  $R$  和零场电阻率  $\rho_{xx}$  相差一个常数,因此可以认为  $R_S$  和零场电阻率  $\rho_{xx}$  是成正比的.这个结果表明,  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  的反常霍尔效应是由斜交散射引起的,即磁性离子磁矩产生的磁场对移动的载流子有作用,从而导致了反常霍尔效应<sup>[16]</sup>.

## 4. 结 论

通过对  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  的磁性及运输性能的研究发现,  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  具有亚铁磁基态,在一定磁场作用下,变为铁磁体.温度为 0K 饱和磁化强度为  $37.78(\text{A} \cdot \text{m}^2)/\text{kg}$ ,居里温度为 360K.从运输性能上看,低温电阻和霍尔电阻率都出现异常行为,并且这种异常行为受温度和磁场的影响很大,分析表明低温输运行为可能是超导杂质引起的.  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  的电阻表现出金属行为,  $315\text{K} > T > 35\text{K}$ ,磁散射为主要的散射机制.霍尔效应测量表明了反常霍尔效应的存在,正常霍尔系数符号由正变负,表明了载流子类型的变化.反常霍尔系数和零场电阻率成正比,由此得出反常霍尔效应是由斜交散射引起的.

[1] Ziebeck K R A and Webster P J 1974 *J. Phys. Chem. Solid* **1** 35  
 [2] Jezierski A 1996 *Phys. Status. Solidi B* **196** 357  
 [3] Engen P G, Buschow K H J and Erman M 1983 *J. Magn. Magn. Mater* **30** 374  
 [4] Terada M, Fujita Y and Endo K 1974 *J. Phys. Soc. Jpn* **36** 620  
 [5] Neumann K-U, Kanomata K, Ouladidif B et al 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 1371  
 [6] Yamasaki A, Imada S, Arai R et al 2002 *Phys. Rev. B* **65** 104410  
 [7] Brown P J, Bargami A Y, Crangle J et al 1999 *J. Phys. Condens. Matter* **11** 4715  
 [8] Gao S X, Wang W H, Liu Z H et al 2002 *Acta Phys. Sin* **51** 332 (in Chinese) 高淑侠、王文洪、柳祝红等 2002 物理学报 **51** 332]

[9] Wang W H, Liu Z H, Chen J L et al 2002 *Acta Phys. Sin* **51** 635 (in Chinese) 王文洪、柳祝红、陈京兰等 2002 物理学报 **51** 635  
 [10] Ishida S, Akazawa S, Kubo Y et al 1982 *J. Phys. F: Met. Phys* **12** 1111  
 [11] Mohm P, Blaha P and Schwarz K 1983 *J. Magn. Magn. Mater* **140—144** 183  
 [12] Kido M, Ido H and Kido G 1992 *J. Magn. Magn. Mater* **104—107** 705  
 [13] Otto M J, van Woerden R A M and van der Valk P J 1989 *J. Phys. Condens. Matter* **1** 2351  
 [14] Watts S M, Wirth S, von Molnar S et al 2000 *Phys. Rev. B* **61** 9621

- [ 15 ] Pierre J , Skolozdra R V and Gorelenko Yu K 1994 *J. Magn. Magn. Mater* **140—144** 95
- [ 16 ] Chun S H , Salamon M B and Han P D 1999 *J. Appl. Phys* **85** 5573

## Magnetism and transport properties of Heusler alloy $\text{Co}_2\text{TiSn}$ \*

Zhang Wei<sup>1)</sup> Qian Zheng-Nan<sup>1)†</sup> Sui Yu<sup>1)</sup> Liu Yu-Qiang<sup>1)</sup> Su Wen-Hui<sup>1)</sup>

Zhang Ming<sup>2)</sup> Liu Zhu-Hong<sup>2)</sup> Liu Guo-Dong<sup>2)</sup> Wu Guang-Heng<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>( Center for Condensed Matter Science and Technology , Harbin Institute of Technology , Harbin 150001 , China )

<sup>2)</sup>( State Key Laboratory of Magnetism , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China )

( Received 14 December 2004 ; revised manuscript received 3 March 2005 )

### Abstract

Magnetism and transport properties of the Heusler alloy  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  are studied. The results show this alloy exhibits ferrimagnetic structure at low field. Both resistance and Hall resistivity show anomalies below 8K. An analysis is given for the microscopic scattering mechanisms of electric transport. The origin of anomalous Hall effect is discussed.

**Keywords** : Heusler alloy , magnetism , transport properties

**PACC** : 7500 , 5225F

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10304004 ) and the Scientific Research Foundation of Harbin Institute of Technology ( Grant No. HIT.2002.46 ).

† Corresponding author. E-mail : zqian@hit.edu.cn