

Heusler 合金 Fe_2CrGa 的磁性与结构*

朱伟¹⁾ 刘恩克¹⁾ 张常在¹⁾²⁾ 秦元斌¹⁾ 罗鸿志³⁾ 王文洪¹⁾
杜志伟⁴⁾ 李建奇¹⁾ 吴光恒^{1)†}

1) (中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100190)

2) (内蒙古大学物理科学与技术学院, 呼和浩特 010021)

3) (河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300130)

4) (北京有色金属研究总院分析测试中心, 北京 100088)

(2011 年 4 月 11 日收到; 2011 年 5 月 15 日收到修改稿)

采用 KKR-CPA-LDA 方法研究了不同混乱占位时 Fe_2CrGa 合金基态的电子结构和磁结构. 基态能量表明 Fe_2CrGa 合金更倾向于形成 Hg_2CuTi 型有序结构, 而不是 $L2_1$ 结构. 能态密度 (DOS) 分析进一步揭示受晶场影响的磁性原子内部交换作用是使 Fe_2CrGa 合金形成 Hg_2CuTi 型有序结构的主要原因. 测量了不同热处理所得 Fe_2CrGa 合金的居里温度和分子磁矩, 发现原子占位有序化可以在 137K 温度范围内调控合金的居里温度. 分子磁矩随有序化占位也有相应变化, 分布在 $2.28\mu_B/\text{f.u.}$ — $2.48\mu_B/\text{f.u.}$ 之间. 理论计算和实验对比可证明 Fe_2CrGa 合金是 Hg_2CuTi 型 Heusler 合金.

关键词: Fe_2CrGa , 磁性与结构, 相干势近似, Heusler 合金

PACS: 75.50.Bb, 81.40.Rs, 75.30.Cr, 71.20.-b

1 引言

Heusler 合金^[1]是一种具有 X_2YZ 型化学分子式的三元金属间化合物, 通常具有 Cu_2MnAl 型 ($L2_1$) 结构, 如图 1(a) 所示. 其中, X 和 Y 一般为过渡族金属元素, Z 是 III-VA 元素. 该结构为面心立方点阵, 基元由 4 个原子构成, 可沿体对角线方向顺次标记为 A, B, C, D , 因此 Heusler 合金结构也可被看作是由 A, B, C, D 四个次晶格相互嵌套而形成的有序金属化合物. 其中, X 原子负电性较强, 占据 A, C 等效位, 形成具有立方对称性的晶体场, 影响 B 位 Y 原子电子波函数的空间分布; Y 原子占据 B 次晶格, 通常是合金分子磁矩的主要承载者^[2,3]; D 位的主族元素 Z 可通过 p-d 轨道杂化调控磁性原子间的相互作用^[4] 以及合金体系的有效 d 电子数^[5]. 值得注意的是, 当 X 原子的负电性小于 Y 原子时, 合金通常会形成

如图 1(b) 所示的 Hg_2CuTi 型有序结构. 该有序结构中, X 原子占据 A, B 位, 而 Y 和 Z 原子分别占据 C 位和 D 位, 如 Mn_2CoZ ^[6] 和 Mn_2FeZ ^[7] 系列合金. 这些合金的磁性强烈地依赖于它们的结构有序, 因而是一个研究原子间交换作用的理想材料体系. $X_2\text{MnZ}$ ^[8-10] 和 Co_2YZ ^[11-14] 型 Heusler 合金是被研究最多的两类磁性金属间化合物. 其中, $X_2\text{MnZ}$ 型合金 ($X=\text{Cu, Ni}$ 或 Pd) 被认为是理想的局域磁矩系统^[15], 局域磁矩主要来源于由 Mn 原子构成的次晶格. 基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的计算结果, KuBle 等^[4] 指出少数带中强烈的电子排斥作用是 Mn 原子周围巡游电子极化形成局域磁矩的主要原因. Co_2YZ 型 Heusler 合金分子磁矩非常好地符合 Slater-Pauling 法则, B 位的 Y 原子和 Co 原子通常都具有磁矩^[3], Galanakis 等^[5] 曾基于能带理论和晶体结构的对称性对此给予解释.

* 国家自然科学基金 (批准号:51031004) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号:2010CB833102) 资助的课题.

† E-mail: ghwu@iphy.ac.cn

对 Heusler 合金磁性的研究促进了金属磁性基础理论的发展,丰富了人们对于材料磁性的理解,因而在磁性材料领域 Heusler 合金持续受到广泛地关注. Burch 等^[16]曾研究了过渡元素替代 Fe_3Si ($D0_3$ 结构) 中 Fe 时的占位,发现元素周期表中 Fe 左边的元素倾向于取代 B 位的 Fe(当 B 位 Fe 被全部取代以后就成为 $L2_1$ 结构);而右边的元素倾向取代 A 或 C 位的 Fe(当其中一个晶位被全部取代之后就成为 Hg_2CuTi 结构),并采用原子尺寸和价电子数的机理给予解释.同时, Fe_2YSi 型 Heusler 合金的理论计算^[17]较好地符合了相应的磁测量实验结果.但是,针对其他 Fe_2YZ 型 Heusler 合金的研究却相对较少.按照上述占位规律, Fe_2CrGa 合金应具有 $L2_1$ 结构,但是基于 $L2_1$ 结构 Fe_2CrGa 合金的有关理论计算^[18]却明显不同于实验结果^[19].因此, Fe_2CrGa 合金磁结构到目前为止尚不明确.

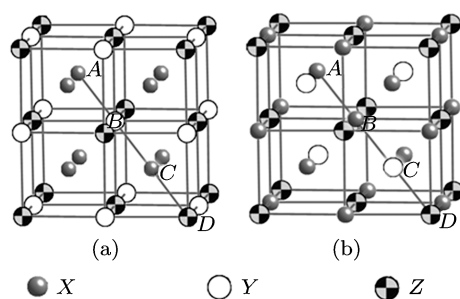


图1 Cu_2MnAl 型 ($L2_1$) 和 Hg_2CuTi 型结构

本文采用第一性原理计算方法 KKR-CPA-LDA^[20]研究了 Fe_2CrGa 合金的基态能量、原子占位和分子磁矩,以及它们之间的相互关联.计算结果显示 Fe_2CrGa 合金并非遵循上述占位规律成 $L2_1$ 结构,而是由于原子磁性交换作用倾向于形成能量更低的类 Hg_2CuTi 型晶体结构,基于这种结构计算的分子磁矩与实验结果相一致.为此,我们的研究解释了以往报道中理论计算与实验结果间的巨大差异,同时也进一步揭示出原子磁性对晶体结构具有重要影响.此外,我们的实验结果表明: Fe_2CrGa 合金的居里温度敏感地依赖原子的有序占位,可利用热处理改变原子有序度的方法,使居里温度在 308—445K 较大的温度范围内连续可调;其间分子磁矩在 $2.28\mu_B / \text{f.u.}$ — $2.48\mu_B / \text{f.u.}$ 之间变化.本文结合第一性原理计算讨论了原子占位对 Fe_2CrGa 合金磁性影响的物理机理.

2 计算方法与实验方法

基于相干势近似 (CPA)^[21] 的第一性原理计算方法 (KKR-CPA-LDA),以密度泛函理论为基础,利用单个原子的电子态来处理能带结构,并通过对不同原子的电子结构加权平均来获得合金中的平均电子结构,最终通过自洽运算获得基态合金中不同原子附近的电子结构和磁矩信息^[22],因而非常适合计算各种掺杂以及混乱占位对合金磁性的影响^[23,24].基于这种方法,我们考察了 Fe_2CrGa 合金基态能量和分子磁矩随原子混乱占位的变化,同时还比较了交换作用对 $L2_1$ 和 Hg_2CuTi 型两种高有序结构基态能量和电子结构的影响.

实验用 Fe_2CrGa 合金在氩气氛围保护下利用电弧熔炼制备.为使样品成分均匀,合金被反复熔炼 4 次.所得样品(标记为 as-casted)被封装在石英管中进行不同的热处理:1093K 保温 3 d 自然冷却至室温(所得样品标记为 1093K-3d-s);分别在 1473K,1093K 和 773K 保温 3 d 然后投入冰水混合物中进行淬火处理(所得样品分别标记为 1473K-3d-q,1093K-3d-q 和 773K-3d-q);1093K 保温 3 d 再降至 703K 保温 3 d 最后后淬火处理(所得样品标记为 703K-3d-q).采用差热分析仪 (DTA) 测量了原子有序化温度.用 X 射线粉末衍射技术 (XRD) 检测合金的晶体结构.透射电子显微镜 (TEM) 用于对合金样品的结构表征.分别采用超导量子干涉磁强计 (SQUID) 和振动样品磁强计 (VSM) 进行了不同温区相关磁性的测量.

3 计算结果与讨论

Heusler 合金的磁性能通常与其有序状态密切联系,讨论这种相关性对于 Fe_2CrGa 合金尤为必要,因为 X 原子为 Fe 或 Z 原子为第 III A 族元素时 Heusler 合金通常更加趋向于无序^[25].然而,三元 Heusler 合金的混乱占位远比两元合金复杂,原则上描述具有 XYZ 三种元素和 ABCD 四种晶位的正分 Heusler 合金的占位情况至少需要 6 个独立的变量,两种有序状态间有无数条占位路径相通.因此,研究三元 Heusler 合金原子占位情况必须选择具有一般意义的简化的研究方法.本文中,我们在可能的 11 种有序状态中选择 $L2_1$ 和 Hg_2CuTi 两个最高有序度的状态 (A—D 四个晶位均为有序占据) 和 6 个类 B_2 型的次一级有序状态 (A—D 四个

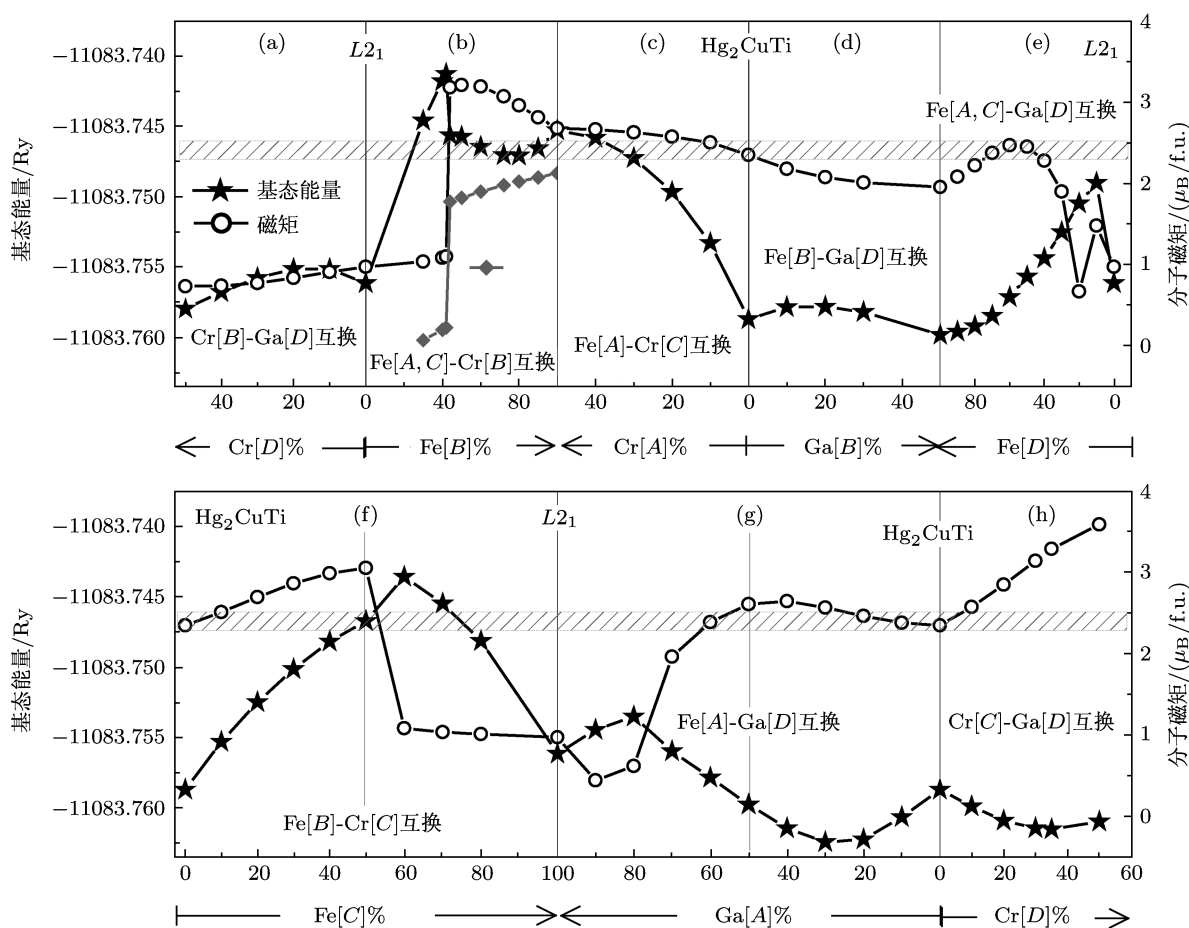


图2 8类两种原子互换占位的无序状态下 Fe_2CrGa 合金基态能量(★)与分子磁矩(○)的理论值(其中,竖线处为 L_{21} 、 Hg_2CuTi 或类 B_2 型有序结构节点,它们由两种不同原子相互换位实现连接,如每个图中所注明,混乱度参量是相应晶位上某原子的原子百分比.为了方便描述原子占位的混乱,我们规定 L_{21} 结构中 $ABCD$ 晶位对应 FeCrFeGa ,而 Hg_2CuTi 型结构中 $ABCD$ 位对应 FeFeCrGa .原子混乱占位描述基于以上两种高有序结构,坐标箭头指示出混乱度增大的方向,不同方式演化所得结构在节点处等效.(b)中列出 A/C 位 Fe 的原子磁矩(◆)变化,详见文中内容.阴影区域为后面实验部分测得的不同热处理方法所得 Fe_2CrGa 合金的实际分子磁矩值变化范围)

晶位只有两个有序占据)作为节点,忽略其余3个第三级有序状态(只有一个晶位有序占据).在各节点之间以两种原子互换的混乱形式作为路径,计算合金的基态能量和磁性.这种计算路线具有一般代表意义,它足以反映合金有序化进程中本征物理量的基本变化趋势.因此,本文以 L_{21} 和 Hg_2CuTi 两种有序结构为基础,分别讨论了 Fe-Cr 、 Fe-Ga 和 Cr-Ga 等两种原子各种不同混乱占位状态时合金基态能量及其分子磁矩的变化,如图2所示.

由图2可知,基态能量随原子不同混乱占位的变化呈波动状态,并具有如下特点:1)比较两个最高有序状态, Hg_2CuTi 型结构具有更低的基态能量.这意味着 Fe_2CrGa 合金更倾向于形成 Hg_2CuTi 结构.2) L_{21} 结构的能量变化具有极小值的特点,任意两种原子有限程度的混乱占位均会导致其

基态能量上升.因此, L_{21} 结构是一个可能的亚稳态.3)特别值得注意的是, Hg_2CuTi 型结构的基态能量在某种有序进程中并不具有能量极小值的特点(图2(g),(h)之间).可以看到,图2(g)中 $\text{Ga}[A]\%$ 为30%时,合金具有所有计算情况中最低的基态能量.因此,合金系统的最稳定状态应该类似 Hg_2CuTi 结构并存在一定的混乱度.

从图2中还可以看出, Fe_2CrGa 合金的分子磁矩随原子混乱占位的变化也非常明显.在所计算的各种情况中,分子磁矩最小值为 $0.44\mu_B/\text{f.u.}$ (图2(g)中 $\text{Ga}[A]\%=90\%$ 处),最大值为 $3.59\mu_B/\text{f.u.}$ (图2(h)中 $\text{Cr}[D]\%=50\%$ 处).我们计算的 L_{21} 结构 Fe_2CrGa 合金的分子磁矩值为 $0.97\mu_B/\text{f.u.}$,接近Ishida等^[18]的计算结果 $0.98\mu_B/\text{f.u.}$,但偏离了Buschow等^[19]的实验结果 $2.6\mu_B/\text{f.u.}$.而我们

计算的 Hg_2CuTi 型结构合金的分子磁矩为 $2.35\mu_B$ / f.u., 更加接近实验值. 因此, 将 $L2_1$ 和 Hg_2CuTi 两种高有序结构合金分子磁矩的理论值与实验值相比较, 也说明 Fe_2CrGa 合金更倾向于形成 Hg_2CuTi 型结构而非 $L2_1$ 结构.

值得注意的是, $L2_1$ 结构以图 2(b),(c) 的路径向 Hg_2CuTi 结构转变时, B 位 Cr 原子被 Fe 原子取代 42% 时系统能量出现最大值, 随 B 位 Fe 原子继续增多至 $\text{Fe}[B]=44\%$ 时系统能量突然降低. 此时, 分子磁矩出现了一个突升. 从图 2(b) 中可以看出, 分子磁矩的这个变化, 主要来源于 A 和 C 位 Fe 原子磁矩在相同有序状态时的迅速增大. 类似的变化也在某些其他混乱占位的情况出现. 这种 Fe 原子磁矩敏感依赖其周围原子环境的性质曾在 $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x$ ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}$ 和 V) 合金^[26] 中发现. 特别地, 在 Fe-V 合金中, 利用 Mossbauer 谱曾观察到与图 2(b) 中 Fe 原子磁矩极为类似的变化行为. 这些计算结果表明了这样一种趋势: 1) 最近邻 Fe-Fe 对数目的增多导致了 A/C 位 Fe 原子磁矩的增大; 2) 这种 A/C 位 Fe 原子磁矩的突然增大成为合金分子磁矩陡增的主因; 3) 这同时导致了系统能量的降低. 可见, 从 $L2_1$ 结构变化到 Hg_2CuTi 型结构, 无论以哪种混乱占位方式演化, 磁矩总会在接近 Hg_2CuTi 型结构时快速接近实验值, 而这种变化主要由 A/C 位 Fe 原子磁矩的变化趋势决定. 同时, 伴随此处 Fe 原子磁矩的急剧增大, 系统能量通常有降低的趋势, 表明原子磁性与系统的基态能量密切相关.

为了更好地理解 Fe_2CrGa 合金磁性与结构的关系, 本文重点考察了 $L2_1$ 和 Hg_2CuTi 两种理想的高有序合金电子结构的差异. 图 3(a) 和 (b) 分别为未考虑电子交换作用下 $L2_1$ 和 Hg_2CuTi 型结构 Fe_2CrGa 合金的态密度 (DOS). 两种结构中 B 位原子均显示了明显的双峰结构, 其能量间隔分别为 0.181Ry 和 0.153Ry , 因此其电子在能量空间中分布较为集中, 局域性较强, 这是因为晶场作用降低体系对称性导致能带劈裂为三重简并的 t_{2g} 带和二重简并的 e_g 带所致. $L2_1$ 结构中 B 位 Cr 周围有 8 个 Fe 作为最近邻形成具有立方对称性的晶体场, 而 Hg_2CuTi 型结构中 B 位 Fe 周围有 4 个 Fe 和 4 个 Cr 作为最近邻形成四面体晶体场, 3d 电子间较强的相互作用使 B 位的 Fe 原子或 Cr 原子受最近邻 8 个过渡金属原子形成晶场的影响显示了相似电子结构. 与此相比, 两种有序结构中 A/C

位原子周围只有 4 个最近邻过渡金属原子和 6 个次近邻过渡金属原子, 晶体场各向异性加强及次近邻间相互作用促使能级退简并, 因此 A/C 位原子能态密度相对复杂, 呈现更多态密度峰. 这种晶体场引起的能带劈裂通常奠定了 Heusler 合金中 B 位原子对合金磁性起主导贡献的基础, 也影响体系磁交换作用的强度.

合金中多电子磁性原子的交换作用包括两部分: 1) 同一原子内电子间的交换作用, 其交换积分恒为正, 通常是原子形成磁矩的主要原因; 2) 不同原子间电子的交换作用, 其决定了合金中原子磁矩的有序排列方式. 图 3(c) 显示了铁磁态 $L2_1$ 结构 Fe_2CrGa 合金的态密度分布, B 位 Cr 原子能级劈裂相比无交换作用时并无明显变化, 其态密度双峰对应能量间隔约为 0.187Ry , 但原子内部交换作用导致了强烈的自旋劈裂, 使 Cr 原子具有 $1.6\mu_B$ 的磁矩, 是合金分子磁矩的正贡献者. 同时, A/C 位 Fe 原子磁矩交换劈裂较小, 磁矩为 $0.33\mu_B$, 与 Cr 反平行排列. 这种磁结构导致了 $0.97\mu_B$ / f.u. 的分子磁矩. 图 3(d) 是 Hg_2CuTi 型合金铁磁态的态密度, 其双峰能量间隔为 0.145Ry , 相比图 3(b) 变化并不显著. 但原子内部交换作用使 B 位 Fe 原子劈裂的能带进一步发生自旋劈裂, 使多子带中电子态几乎完全位于费米 (Fermi) 能级以下而少子带反键态位于费米面以上, 因而导致 B 位 Fe 原子具有 $2.52\mu_B$ 的磁矩. 与铁磁态 $L2_1$ 结构相比, A 位 Fe 原子自旋劈裂也明显加剧, 磁矩增大为 $1.74\mu_B$. 这样的磁结构使得 Hg_2CuTi 型结构的 Fe_2CrGa 合金分子磁矩达到 $2.35\mu_B$ / f.u.. 同时, A 和 B 位 Fe 原子磁矩的增大也可能导致 Fe-Fe 最近邻交换作用增强, 进一步降低系统能量. C 位 Cr 原子磁矩为 $1.69\mu_B$, 与 $L2_1$ 结构中 Cr 相同, 由于 Fe-Cr 间的交换作用保持与 Fe 原子反铁磁排列. 因此, 在 Hg_2CuTi 结构中, 两种晶位上的 Fe 原子的磁矩, 成为分子磁矩的正贡献者. 可见, Fe 原子与 Cr 原子在两种高有序结构中均成反铁磁排列, 但相比于 $L2_1$ 结构, Hg_2CuTi 结构中 Fe 原子的磁矩明显增大. 两种结构中 Cr 原子磁矩虽然差异很小但其态密度明显不同, 这应归因于晶体场的作用. 此外, 两种结构中, Ga 原子 s 电子态密度并无显著变化, p 电子的态密度变化也较小. 但值得注意的是, 图 3(d) 中箭头所标出的 Ga 原子 p 电子态密度的峰值, 比其他图中更为明显, 它与 Fe 和 Cr 原子 d 电子态密度在费米面以上反键态的

峰值相对应,意味着在 Hg_2CuTi 结构中由于 p-d 杂化 Ga 原子跟 Fe 原子和 Cr 原子之间的交换作用有所加强,有利于结构的稳定.

对比图 3(c) 和 (d) 可知, Hg_2CuTi 型 Fe_2CrGa 合金中 A,B 位 Fe 原子的交换劈裂远大于 $L2_1$ 结构中 A,C 位 Fe 原子,其中 A 位 Fe 原子多子带态密度几乎完全位于费米能级以下,而 B 位 Fe 原子 DOS 峰值对应能量在费米能级以下 -0.23Ry 处,高于结构中 Cr 原子 DOS 峰值处能量 -0.18Ry . 态密度的这些变化均有利于 Hg_2CuTi 型结构 Fe_2CrGa 合金的能量更低. 表 1 列出了的 Fe_2CrGa 合金基态能

量的理论值,可以看到:对于 Fe_2CrGa 合金,如果不考虑电子间交换作用, $L2_1$ 结构 Fe_2CrGa 合金基态能量的理论值是低于 Hg_2CuTi 型结构的. 但如果考虑交换作用,也就是考虑磁性对系统能量的影响,则会发现:交换作用使两种有序结构的合金体系能量都降低,但 Hg_2CuTi 体系能量的降低幅度大于 $L2_1$ 结构体系的. 这表明 Hg_2CuTi 型 Fe_2CrGa 合金中交换作用能更大. 也就是说,计及系统的磁性, Hg_2CuTi 结构的能量低于 $L2_1$ 结构. 因此,我们认为正是磁交换作用决定了 Fe_2CrGa 合金趋向于形成 Hg_2CuTi 结构.

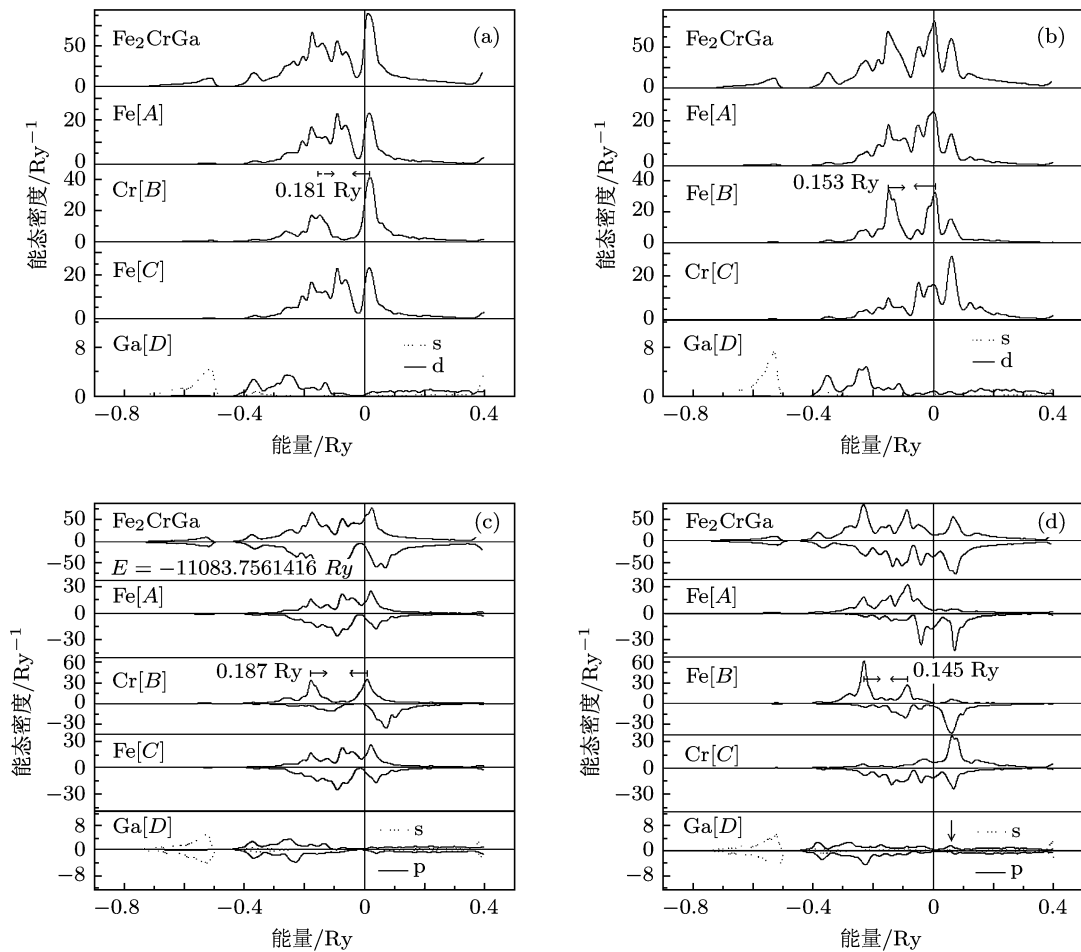


图 3 不同状态 Fe_2CrGa 合金的态密度及各过渡金属原子 d 电子的态密度和主族元素原子中 s 和 p 电子的态密度 (a) 和 (b) 分别为未考虑交换作用时 $L2_1$ 和 Hg_2CuTi 型结构合金的态密度;(c) 和 (d) 分别是考虑交换作用后 $L2_1$ 结构 Hg_2CuTi 结构合金的态密度

为了解释为什么 Fe_2CrGa 和 Fe_2CrSi 成相于不同的结构,表 1 除了列出 Fe_2CrGa 相关信息外还列出了 Fe_2CrSi 合金不同结构相关物理量的理论计算值和实验值. 可以看到:1) 不考虑交换作用,两种材料呈 $L2_1$ 结构时所对应的基态能量均低

于 Hg_2CuTi 型结构;2) 考虑了交换作用,则两种结构的系统能量都降低;3) 其中 Hg_2CuTi 结构造成的能量降低在两种合金中都大于 $L2_1$ 结构;4) 但交换作用造成的能量降低对两种合金的影响是不同的:对于 Fe_2CrSi 合金, Hg_2CuTi 型结构能量虽然降

低,但最终未能低于 $L2_1$ 结构;对于 Fe_2CrGa 合金, Hg_2CuTi 型结构的能量降低到了 $L2_1$ 结构之下. 因此, Fe_2CrSi 为 $L2_1$ 结构,符合原子尺寸和价电子数机理关于合金形成结构的经验规律. 而 Fe_2CrGa 则由于磁交换作用的原因,趋向于形成 Hg_2CuTi 结构.

从表 1 可知,对于 Fe_2CrSi 合金,两种结构铁磁态分子磁矩接近,分别为 $1.97\mu_B / \text{f.u.}$ 和 $1.86\mu_B / \text{f.u.}$,两结构间 Fe 和 Cr 原子占位变化引起的磁矩变化的趋势与 Fe_2CrGa 类似. 但 Fe_2CrSi 若呈 Hg_2CuTi 型结构,则 A/C 位 Fe 原子磁矩仅为 $0.9\mu_B$,远小于同样结构的 Fe_2CrGa 合金的 A/C 位 Fe 原子磁矩 ($1.74\mu_B$). 这说明 Fe_2CrSi 中 Fe 原子内部的交换作用比 Fe_2CrGa 小. 这两种合金的差别仅在于主族元素的不同. 因此,我们的计算结果表明,Fe 基 Heusler 合金中的主族元素通过晶场效应对 A/C 位 Fe 原子内部交换作用可以起到重要的调控作用,比较显著地改变了电子波函数的空间分

布. 这一点可由图 2 中 Ga 原子 p 电子态密度的变化所反映. 因此,我们可以得出结论:受主族元素负电性的影响 Hg_2CuTi 型结构 Fe_2CrGa 合金中 A/C 位 Fe 原子内部交换作用以及 Fe-Fe 原子间的“外部”交换作用要强于 Fe_2CrSi 合金. 正是 Fe_2CrGa 合金中较大的磁交换作用使其不同于 Fe_2CrSi 形成 $L2_1$ 结构,而是倾向于形成 Hg_2CuTi 型结构.

值得注意的是,对于 Hg_2CuTi 型 Fe_2CrGa 合金,交换作用使系统能量降低约 0.06143Ry ,如果认为居里温度下原子间的交换作用能与相同温度下热涨落相当,那么 1000K 居里温度对应的热涨落 $k_B T$ 仅为 0.00637Ry ,可见使基态能量下降的主要来源应该是原子的内部交换作用,这是因为原子内部电子波函数的交叠远大于原子间电子波函数的交叠. 因此,这种原子内部交换作用很难被热扰动破坏,这也是为什么高温下依然存在原子磁矩的原因.

表 1 Fe_2CrGa 和 Fe_2CrSi 合金在 $L2_1$ 和 Hg_2CuTi 两种不同结构中相关物理量的理论计算值和实验值

	Fe_2CrGa		Fe_2CrSi	
	$L2_1$ 结构	Hg_2CuTi 结构	$L2_1$ 结构	Hg_2CuTi 结构
E_n/Ry	-11083.75179	-11083.69728	-7724.27084	-7724.24551
E_e/Ry	-11083.75614	-11083.75871	-7724.28487	-7724.27920
M_A/μ_B	Fe:-0.33	Fe:1.74	Fe:-0.01	Fe:0.9
M_B/μ_B	Cr:1.6	Fe:2.52	Cr:1.97	Fe:2.37
M_C/μ_B	Fe:-0.33	Cr:-1.69	Fe:-0.01	Cr:-1.23
M_D/μ_B	Ga:-0.005	Ga:-0.04	Si:-0.028	Si:-0.014
$M_{\text{cal}}/(\mu_B / \text{f.u.})$	0.97	2.35	1.97	1.86
$M_{\text{exp}}/(\mu_B / \text{f.u.})$		2.28—2.48		2.05 ^[17]

E_n 和 E_e 分别是未考虑交换作用和考虑交换作用时系统的基态能量; M_A , M_B , M_C 和 M_D 分别是相应结构中对应该原子的磁矩; M_{cal} 和 M_{exp} (Fe_2CrGa 实验数据可见第 4 部分) 分别是体系分子磁矩的理论值和实验值.

4 实验结果和讨论

图 4 示出 Fe_2CrGa 合金相关的测量结果. 在变温速率为 5K/min 的 DTA 的测试中,我们观察到在升温过程 806K 和降温过程 765K 处分别出现了吸热峰和放热峰,并具有热滞(图 4(a) 的插图). 这表明合金发生了某种相变. 为了更精确地测定相变温度和热滞的大小,我们做了不同变温速率下的差热分析,如图 4(a) 所示. 吸/放热峰值温度与变温速率呈现了好的线性关系,外推到 0K/min ,准静态过程的两个峰值温度被分别确定为 799K 和 777K ,热滞为 22K ,因此这是一种一级相变. 据此采用

了不同的方式对 Fe_2CrGa 合金进行热处理,具体方式如实验部分所述. 1093K-3d-q 和 1473K-3d-q 两个淬火样品应该保持了合金的高温相,而 1093K-3d-s 这样的自然冷却样品在经过低温区时应该发生了对应着 777K 的一级相变. 图 4(b) 显示了这三个样品的 XRD 图谱,衍射峰被很好地指标化为 (220) , (400) , (422) 和 (440) ,表明样品均保持为体心立方结构的纯相,并无可观察到的第二相出现,说明在 777K 发生的一级相变并非产生了第二相,有理由认为是有序化转变. 而通常用来表征原子有序的超晶格衍射峰的缺失可能是组分原子散射因子差异较小所致.

我们用 TEM 进一步确定了 1093K-3d-q 和 1093K-3d-s 两个样品的结构差别. 图 5 显示了两个样品不同带轴方向的选区电子衍射花样. 可以看到, 同样是在 1093K 热处理 3 d, 淬火样品仅显示了微弱的 (200) 和 (111) 超晶格衍射斑, 而自然冷却样品的同样斑点却显著明锐. 这一现象说明, 1039 K 高温下, 合金整体处于一种低有序态, 而自然冷却样品呈高有序化. 综合 DTA 和 TEM 的观察结果, 我们认为发生在 777—799 K 的一级相变, 即为 Fe_2CrGa 合金的有序—无序转变.

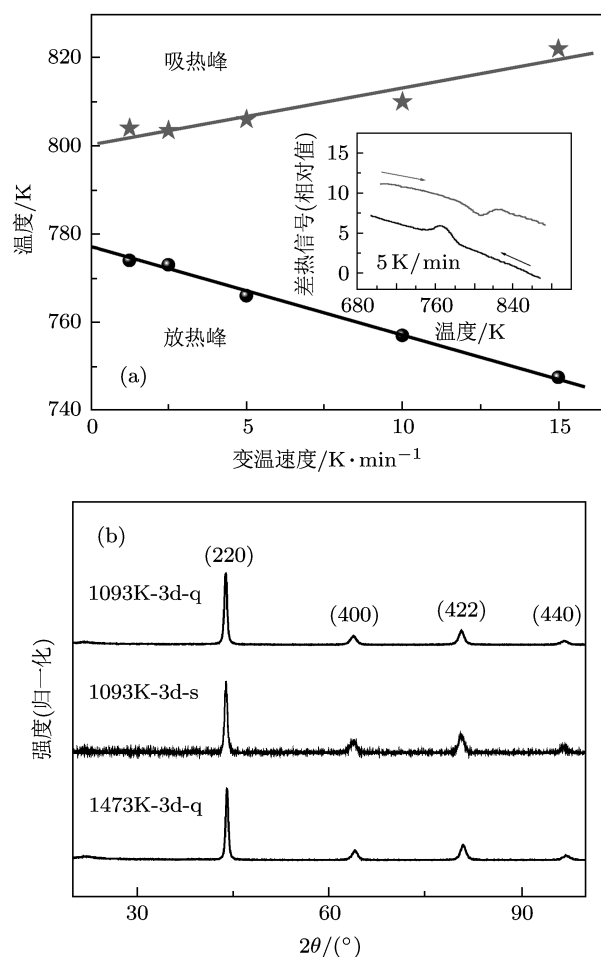


图 4 Fe_2CrGa 合金结构测量结果 (a)DTA 测试结果 (插图是 5 K/min 变温速率测量曲线); (b)1093K-3d-q, 1093K-3d-s 和 1473K-3d-q 三个样品的 XRD 图谱

同时, 我们在电子衍射的观察中看到自然冷却样品在 $\frac{4}{3}\{00\}$ 处出现额外的斑点, 它对应的晶面间距为 $\frac{3}{4}$ 晶格常数. 这表明样品在自然冷却过程中沿 $\{100\}$ 晶面有析出物产生, 类似的现象曾经在很多铝合金中被发现 [27,28]. 因此我们认为 Fe_2CrGa 的有序化与之类似, 在有序化的同时沿 $\{100\}$ 晶面析出沉淀物. 前面的计算结果曾指出, 完全有序

的 Hg_2CuTi 型结构并非 Fe_2CrGa 合金的最稳定状态, 伴随趋向 Hg_2CuTi 型结构的有序化将可能发生一定的无序过程. 我们认为这种定向析出可能与这种无序有关. 但是, XRD 并没有显示出相应析出物的衍射峰, 说明析出物的含量很少, 并没有显著改变合金基体的成分.

图 6 显示了经过各种不同热处理所得 Fe_2CrGa 合金样品磁化率随温度的变化, 从中可获得各种样品的居里温度 (T_C). 样品 as-casted 和样品 1093K-3d-q 显示了相同的居里温度, 大约为 308 K, 在所测量样品中最低. 1093K-3d-s 样品的居里温度高达 445 K, 为所有样品中的最高值, 两个居里温度相差 137 K. 在低于 777 K 一级相变温度的 703 K 保温 3 d 并淬火的样品 703K-3d-q, 居里温度为 430 K, 相当接近自然冷却的样品. 因此, 结合前面关于有序化过程的讨论, 我们可以得出结论, 有序化程度强烈地影响了 Fe_2CrGa 合金中原子间的交换作用, 有序化越强, 居里温度越高. 在有序—无序临界温度 773 K 热处理的样品, 居里温度为 413 K, 低于自然冷却和 703 K 热处理样品. 这可能是由于热处理温度接近有序化临界温度而导致样品因动力学原因未实现完全有序化的结果.

值得注意的是, 703K-3d-q 样品热处理温度明显低于有序化相变温度, 热处理时间远长于自然冷却, 按说有序化程度应该高于自然冷却样品. 但是它的居里温度比自然冷却样品低约 15 K. 该样品的 XRD 也未观察到析出相的迹象, 基本可以排除该样品出现了更多的析出物, 对此将在下面进一步讨论. 此外, 1473K-3d-q 淬火样品则在 343 K 和 375 K 两处出现了自发磁化现象, 明显表明在这一高温的热处理中发生了相分离. 我们认为, 这可能与 Fe-Cr 二元合金在 1370 K—1720 K 温区内析出相的现象类似 [29,30], 出现富 Fe 和富 Cr 的两种磁性相.

综上所述, 不同热处理方式导致的不同有序化程度可使 Fe_2CrGa 合金的居里温度在大约 137 K 温度范围内连续变化, 这种明显的仅通过热处理即可实现的磁性调控性质在其他磁性 Heusler 合金中尚未见到. 同时, 也进一步证明 Fe_2CrGa 合金的有序化特点非常类似富 Fe 的 Fe-Cr 合金. 这种类似性表明 Fe_2CrGa 合金的结构主要受 Fe 和 Cr 元素影响, 暗示着磁性原子显著影响着该合金体系的成相, 与我们计算所得出的原子磁性与合金结构密切

相关的结论是一致的。

图 7 显示了不同有序化程度的 Fe_2CrGa 合金在 5 K 时的磁化曲线. 样品 as-casted 显示了最低的比磁化强度 53.94 emu/g, 其分子磁矩约合 $2.28\mu_{\text{B}} / \text{f.u.}$; 1093K-3d-q 样品的比磁化强度为 55.36 emu/g, 分子磁矩为 $2.31\mu_{\text{B}} / \text{f.u.}$, 稍大于熔炼样品. 这一差异可以归因于熔炼样品的非均匀化. 773K-3d-q 样品比磁化强度为 56.57 emu/g ($2.37\mu_{\text{B}} / \text{f.u.}$), 相比 as-cast 和 1093K-3d-q 其分子磁矩均稍有增大. 而 1093K-3d-s 样品显示了最高的比磁化强度值 (58.87 emu/g, $2.46\mu_{\text{B}} / \text{f.u.}$), 最接近 Bushow 等^[19]报道的数值 ($2.6\mu_{\text{B}} / \text{f.u.}$)^[19], 也很接近我们计算中能量最低处状态 (A/D 位 Fe-Ga 混乱 30% 处) 所对应的分子磁矩 ($2.56\mu_{\text{B}} / \text{f.u.}$). 相关数据标记在图 2 中并在表 1 中列出. 由此可见, 随着有序化水平的提高, 材料交换作用增强, 分子磁矩也趋向变大. 作为例外, 703K-3d-q 样品比磁化强度为 55.36 emu/g,

分子磁矩约合 $2.31\mu_{\text{B}} / \text{f.u.}$, 与自然冷却样品的分子磁矩有较大差距. 如前所述, 这个样品应该具有相当高的有序度, 但分子磁矩却有所降低, 与相当无序的淬火样品 1093K-3d-q 相同. 前面 XRD 又排除了大量析出物影响的可能性, 结合前面提到的这个样品的居里温度相比 1093K-3d-s 样品较低的结果, 这可能意味着 703K 热处理过程中有类 $L2_1$ 结构亚稳态的生成.

尽管本工作中不同热处理的 Fe_2CrGa 合金的分子磁矩显示了上述差异, 但可以肯定的是 Fe_2CrGa 合金的实际分子磁矩要远大于 Ishida 等关于 $L2_1$ 结构 Fe_2CrGa 的计算值 $0.98\mu_{\text{B}} / \text{f.u.}$ ^[18], 而接近于我们基于 Hg_2CuTi 型结构 Fe_2CrGa 合金的计算值. 因此, 结合理论计算和实验测量结果, 我们认为 Fe_2CrGa 合金形成的是类 Hg_2CuTi 型结构, 而非 $L2_1$ 结构. 这也是以往基于 $L2_1$ 结构计算 Fe_2CrGa 合金磁性与实验值不符合的原因所在.

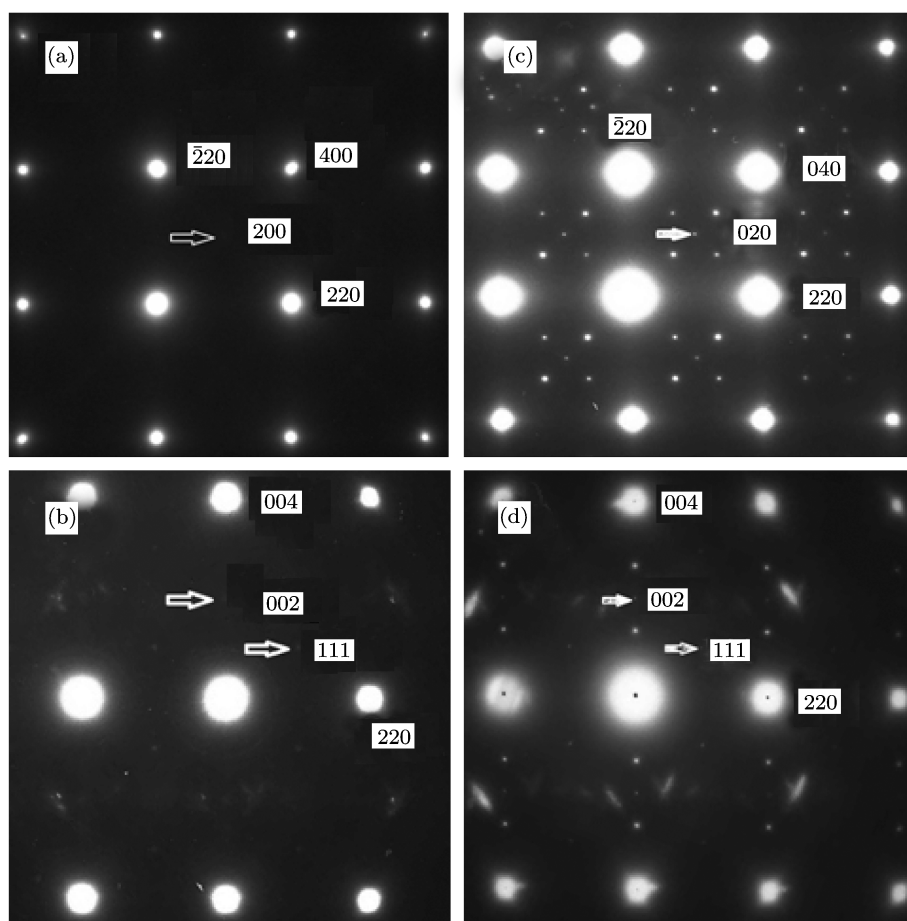


图 5 Fe_2CrGa 合金 TEM 衍射测量结果 (a) 和 (b) 分别为 1093 K 淬火样品沿 [100] 和 [110] 带轴方向的选区电子衍射花样; (c) 和 (d) 为 1093 K 自然冷却样品沿 [100] 和 [110] 带轴方向的选区电子衍射花样 (相应的晶面指数被标记在图中)

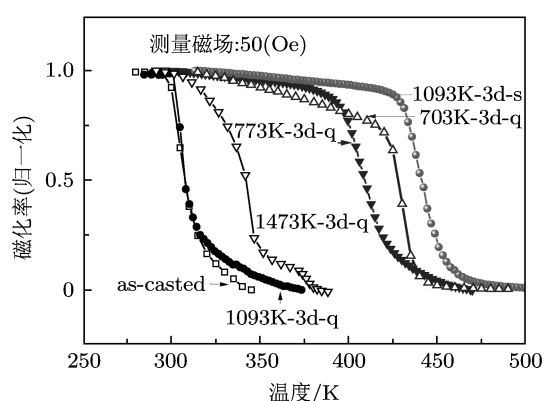


图6 不同热处理后 Fe_2CrGa 合金样品磁化率随温度的变化 (测量场为 50 Oe (1 Oe=79.5775 A/m), 磁化率数值已归一化)

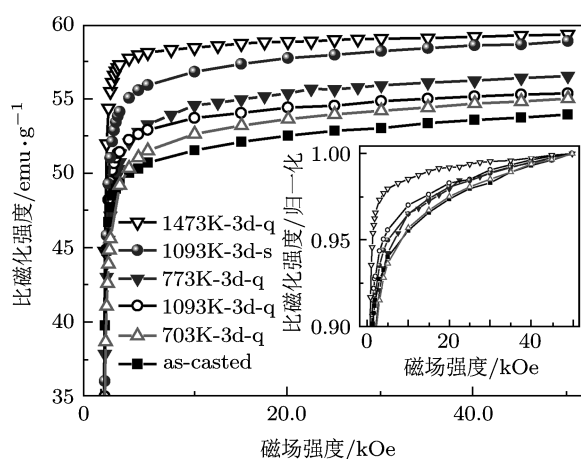


图7 经过不同热处理的 Fe_2CrGa 合金在 5K 时的磁化曲线 (插图中是归一化后的结果)

值得特别指出的是, 发生相分离的 1473K-3d-q 样品具有最高的分子磁矩 ($59.3 \text{ emu/g}, 2.48 \mu_B / \text{f.u.}$)。

归一化所有磁化曲线 (图 7 中插图), 可以看到, 该样品的磁化行为明显的不同, 表现出低各向异性磁化行为. 这进一步表明在这一高温下发生了相分离, 形成富 Fe 相和富 Cr 的两相. 富 Fe 相的出现是合金分子磁矩增大和图 6 中居里温度升高的关键因素.

5 结论

利用第一性原理计算, 我们发现 Heusler 合金 Fe_2CrGa 的基态能量、分子磁矩和交换作用对晶体中原子有序度的变化非常敏感. 将计算结果与实验测量对比, 我们证明了 Fe_2CrGa 合金实际应为 Hg_2CuTi 型结构, 而非一般的价电子数机理唯象理论所预测的 $L2_1$ 结构. 同时, 两种有序结构 DOS 的比较进一步揭示了磁性原子内部电子间的交换作用是决定 Fe_2CrGa 合金形成 Hg_2CuTi 型而非 $L2_1$ 结构的主导因素. 采用不同热处理方法调控合金的有序度, 我们发现 Fe_2CrGa 合金的居里温度可以在 137K 的大温度范围内连续改变, 合金的分子磁矩也有相应变化. 研究结果还进一步指出: 原子有序度影响交换作用的物理机理, 是晶体场和最近邻 Fe-Fe 原子间交换作用的综合结果. B 位与 A/C 位的 Fe 原子最近邻 Fe-Fe 原子对的数目随着有序度的变化而改变, 导致了原子间交换作用的改变, 从而改变了合金的居里温度.

作者衷心感谢中科院物理研究所磁学国家重点实验室的冯琳、李贵江和钱金凤, 他们给予本文很多宝贵的建议.

- [1] Webster P J 1969 *Contemp. Phys.* **10** 559
- [2] Felcher G P, Cable J W, Wilkinson M K 1963 *J. Phys. Chem. Solids* **24** 1663
- [3] Umetsu R Y, Kobayashi K, Kainuma R, Yamaguchi Y, Ohoyama K, Sakuma A, Ishida K 2010 *J. Alloys and Comp.* **499** 1
- [4] Kubler J, Williams A R, Sommers C B 1983 *Phys. Rev. B* **28** 1745
- [5] Galanakis I, Dederichs P H, Papanikolaou N 2002 *Phys. Rev. B* **66**
- [6] Liu G D, Dai X F, Liu H Y, Chen J L, Li Y X, Xiao G, Wu G H 2008 *Phys. Rev. B* **77**
- [7] Luo H Z, Zhang H W, Chen J L, Wu G H, Dai X F, Zhu X X, Jiang C B, Xu H B 2008 *Funct. Mater. Lett.* **1** 115
- [8] Noda Y, Ishikawa Y 1976 *J. Phys. Soc. Jpn.* **40** 699
- [9] Hurd C M, Shiozaki I, McAlister S P 1982 *Phys. Rev. B* **26** 701
- [10] Deb A, Sakurai Y 2000 *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 2997
- [11] Webster P J 1971 *J. Phys. Chem. Solids* **32** 1221
- [12] Carbonari A W, Pendl W, Attili R N, Saxena R N 1993 *Hyperfine Interact.* **80** 971
- [13] Fecher G H, Kandpal H C, Wurmehl S, Felser C, Schonhense G 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 08J106
- [14] Kandpal H C, Felser C, Fecher G H 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **310** 1626
- [15] Ishikawa Y 1977 *Physica B&C* **91** 130
- [16] Burch T J, Litrenta T, Budnick J I 1974 *Phys. Rev. Lett.* **33** 421
- [17] Luo H Z, Zhu Z Y, Li M, Xu S F, Liu H Y, Qu J P, Li Y X, Wu G H 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 7121
- [18] Ishida S, Mizutani S, Fujii S, Asano S 2006 *Mater. Trans.* **47** 464
- [19] Buschow K H J, Vanengen P G 1981 *J. Magn. Magn. Mater.* **25** 90
- [20] Ogura M, Akai H 2007 *J. Phys.: Condens Matter* **19**
- [21] Elliott R J, Krumhans, Ja, Leath P L 1974 *Rev. Mod. Phys.* **46** 465
- [22] Hasegawa H, Kanamori J 1971 *J. Phys. Soc. Jpn* **31** 382
- [23] Feng L, Zhu Z Y, Zhu W, Liu E K, Tang X D, Qian J F, Wu G H, Meng F B, Liu H Y, Luo H Z, Li Y X 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6575 (in Chinese) [冯琳, 朱志勇, 朱伟, 刘恩克, 唐晓丹, 钱金

- 风, 吴光恒, 孟凡斌, 刘何燕, 罗鸿志, 李养贤 2010 物理学报 **59** 6575]
- [24] Qian J F, Feng L, Zhu W, Liu E K, Tang X D, Wang W H, Wu G H, Meng F B, Liu H Y, Luo H Z 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** (in Chinese)[钱金凤, 冯琳, 朱伟, 刘恩克, 唐晓丹, 王文洪, 吴光恒, 孟凡斌, 刘何燕, 罗鸿志 2011 物理学报 **60** 056402]
- [25] Lakshmi N, Venugopalan K, Agarwal V K 2004 *Hyperfine Interact.* **156** 563
- [26] Cadeville M C, Moranlopez J L 1987 *Phys. Rep.* **153** 331
- [27] Ringer S P, Hono K, Polmear I J, Sakurai T 1996 *Acta Mater.* **44** 1883
- [28] Yoshimura R, Konno T J, Abe E, Hiraga K 2003 *Acta Mater.* **51** 4251
- [29] Ustinovshikov Y, Pushkarev B, Igumnov I 2002 *J. Mater. Sci.* **37** 2031
- [30] Ustinovshikov Y, Pushkarev B 2005 *J. Alloys Comp.* **389** 95

Magnetic property and structure of Heusler alloy: Fe_2CrGa^*

Zhu Wei¹⁾ Liu En-Ke¹⁾ Zhang Chang-Zai¹⁾²⁾ Qin Yuan-Bin¹⁾ Luo Hong-Zhi³⁾
Wang Wen-Hong¹⁾ Du Zhi-Wei⁴⁾ Li Jian-Qi¹⁾ Wu Guang-Heng^{1)†}

1) (Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academic of Science, Beijing 100190, China)

2) (School of Physical Science and Technology, Inner Mongolia University, Huhhot 010021, China)

3) (School of Material Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

4) (Central Research Institute of Nonferrous metals, Beijing 100088, China)

(Received 11 April 2011; revised manuscript received 15 May 2011)

Abstract

The KKR-CPA-LDA method was used to calculate the electronic and the magnetic structures of Fe_2CrGa alloy. The results indicate that Fe_2CrGa alloy prefers to crystallize in Hg_2CuTi -type structure rather than $L2_1$ one. The analysis of density of states reveals that the intra-atomic exchange splitting affected by crystal field plays an important role in forming the Hg_2CuTi -type structure. The molecular magnetic moments measured experimentally are in a range of 2.28—2.48 μ_B / f.u., which is very close to that expected theoretically by the calculations based on the Hg_2CuTi -type structure, but not based on the $L2_1$ structure. The experimental results also show that the Curie temperature of Fe_2CrGa alloy can be continuously manipulated from 308K to 445K by heat-treating under the various conditions, indicating a high sensitivity of the exchange interaction to the atomic ordering in this system.

Keywords: Fe_2CrGa , magnetic properties and structure, coherent potential approximation, Heusler alloy

PACS: 75.50.Bb, 81.40.Rs, 75.30.Cr, 71.20.-b

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51031004) and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2010CB833102).

† E-mail: ghwu@iphy.ac.cn