

Cr-Co-Ga Heusler 合金新材料探索和物性研究*

钱金凤¹⁾ 冯琳¹⁾ 朱伟¹⁾ 刘恩克¹⁾ 唐晓丹¹⁾ 王文洪¹⁾
 吴光恒^{1)†} 孟凡斌²⁾ 刘何燕²⁾ 罗鸿志²⁾

1) (中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100190)

2) (河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300130)

(2010 年 6 月 2 日收到; 2010 年 8 月 29 日收到修改稿)

通过实验和计算研究了从 Co_2CrGa 到 Cr_2CoGa 一系列渐变成分合金 ($\text{Co}_{50-x}\text{Cr}_x\text{Ga}_{25}$, $x=0-25$) 的结构、磁性及输运性质. 当 Cr 不断替代 A 位 Co 时, 晶体结构逐渐从典型的 $L2_1$ 结构过渡到 Hg_2CuTi 结构, 晶格常数线性地增大 0.69%. 合金的磁性从 Co_2CrGa 的铁磁性转变为 Cr_2CoGa 的反铁磁状态, 分子磁矩从 $3.06\mu_B$ 线性地降低到接近零磁矩. 采用 CPA 方法的第一性原理计算获得了各个原子磁矩的取向和数据, 发现替代进入 A 位的 Cr 与原有的 B 位 Cr 的原子磁矩大小接近, 但形成了很强的反铁磁耦合, 破坏了原有的铁磁性; 同时 C 位 Co 的磁矩发生较大下降, 从 $0.60\mu_B$ 降到 $0.21\mu_B$. 将 XRD 结构分析和磁性测量与 CPA 计算相结合, 确定了 Cr_2CoGa 中存在着约 20% 的原子混乱. 值得关注的是, 该系列样品的居里温度却并非线性变化, 出现了一种“成分中点”现象, 合金的电阻率的成分关系和温度关系与之一致. 本工作围绕磁性原子的环境变化展开了讨论.

关键词: CrCoGa, Heusler 合金, KKR-CPA-LDA 计算

PACS: 64.70.kd, 71.15.Mb, 75.30.Et

1. 引言

$\text{Co}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Al}$ 系列合金由于其较高的自旋极化率而备受关注^[1,2], 与其具有相同价态的 Co-Cr-Ga 系列合金也成为人们关注的焦点之一^[3,4]. 此外, Mn 和 Cr 这两种磁性物质的单质均为反铁磁, 但在一些 Heusler 合金中却呈现出了铁磁性^[2,5]. 比如, 从 $L2_1$ 结构的 Ni_2MnGa 到 Hg_2CuTi 结构的 Mn_2NiGa 变化中, 合金的磁结构主要是由 Mn 原子磁矩的变化决定的. 因此研究 Co_2CrZ 到 Cr_2CoZ 中磁结构的变化, 尤其是观察 Cr 的磁性变化更加具有研究意义.

Cr_2CoGa Heusler 合金的晶体结构前人有所报道^[6], 但它的磁结构以及 Co_2CrGa 到 Cr_2CoGa 过渡成分合金的结构、磁性尚未见报道. 本工作采用实验和计算相结合的方法, 研究了成分区域的磁性、磁结构和输运性质. 我们发现, 当 Cr 取代 Co 时, 晶体结构从 $L2_1$ 逐渐转变为 Hg_2CuTi 结构, Cr 原子间形成反铁磁结构, 且 Co 的磁矩不断下降, 导致了合金从铁磁性转变为反铁磁性. 而居里温度和输运

性质则出现非线性的成分关系. 对相关现象的物理机理, 基于磁性原子的周围环境变化, 进行了讨论.

2. 实验方法

本工作全部多晶样品都是通过电弧熔炼方式制备, 制备过程中使用的金属纯度均大于 99.9%. 合成了 Co_2CrGa 到 Cr_2CoGa 的 13 个成分的样品. 为了克服少量样品中容易出现的面心立方第二相, 以获得单一的体心立方相, 制备采用了熔炼甩带的方法. 采用铜靶 X 射线粉末衍射仪测试样品室温下晶格常数和晶体结构, 波长为 1.5405 \AA . 利用超导量子干涉仪在 5 K 温度下量样品 5 T 场的饱和磁矩, 用以计算其分子磁矩. 随后测量了部分样品的电阻率随温度的变化. 本工作采用了 KKR-CPA-LDA 方法计算这一系列样品的磁结构^[7].

3. 结果及讨论

本工作研究的样品是成分从 Co_2CrGa 变化到

* 国家自然科学基金 (批准号: 50971130, 50971055) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: ghwu@iphy.ac.cn

Cr_2CoGa 的一系列合金 (分子式写为 $\text{Co}_{50-x}\text{Cr}_{25+x}\text{Ga}_{25}$, $x = 0-25$). 两种合金正分的化学通式为 X_2YZ , 基本结构是体心立方. Co_2CrGa 是典型的 Heusler 合金, 晶体结构为 $L2_1$, 如图 1 所示. Co 原子占据 A 和 C 位, Cr 原子占据 B 位. 而 Cr_2CoGa 合金的晶体结构为 Hg_2CuTi 型^[6], 即 Cr 原子占据 A 和 B 位, Co 原子占据 C 位. 因此, 从原子占位的角度看, 用 Cr 取代 Co_2CrGa 中的 Co 直至获得 Cr_2CoGa 的成分变化, 就是 A 位上的 Co 逐渐被 Cr 取代的过程, 而分别占据 B, C, D 位上的 Cr, Co 和 Ga 原子没有变化. 本工作研究了这一原子替换过程中, 材料的结构及相关物性的变化.

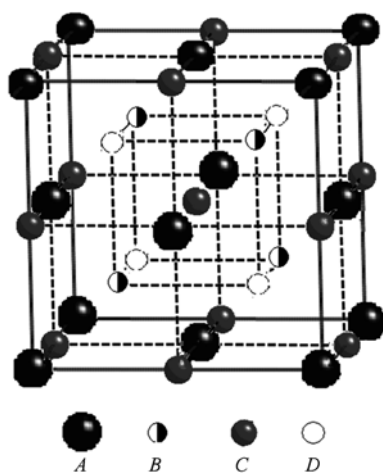


图1 Heusler 合金 $L2_1$ 结构中四种不同的原子位置

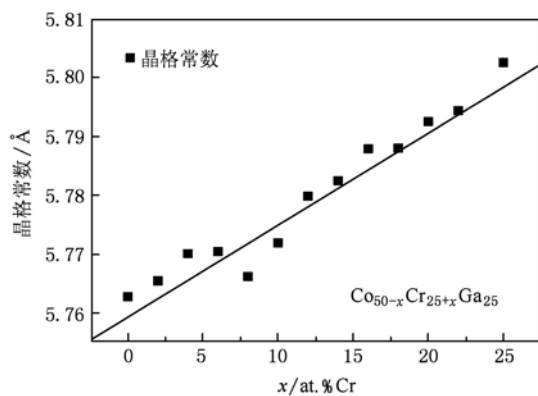


图2 样品晶格常数随成分的变化

分析 XRD 图谱, 在变化成分的过程中样品始终保持体心立方结构纯相. Co_2CrGa 为 $L2_1$ 结构, Cr_2CoGa 为 Hg_2CuTi 结构, 可以看成是四套面心立方次晶格嵌套在一起, 这与前人报道相同^[6]. 同样, 由于 Cr_2CoGa 的 XRD 图谱中没有出现 (111) 超晶

格峰, 说明样品内部存在一定程度的原子错占位. 将样品的 XRD 图谱指标化, 计算出晶格常数并进行拟合. 图 2 示出随成分变化, 样品的晶格常数的变化, 实验数值列于表 1 中. Co_2CrGa 的晶格常数为 5.762 Å, 随着 Cr 取代 Co, 合金的晶格常数单调上升, Cr_2CoGa 为 5.802 Å, 这源于 Co 的原子半径略小于 Cr. 说明 A 位原子对 Heusler 合金晶格尺度有影响, 这一点与很多已有 Heusler 合金一致^[8]. 但变化幅度很小, 相差只有 0.69%. 鉴于其他 Heusler 合金中的原子间距作用的结果, 基本可以排除由于晶格变化对合金磁性及结构的影响. 晶格常数线性拟合的变化率, 作为 Coherent Potential approximation (CPA) 第一性原理计算的基本参数. 这种计算方法已被广泛采用, 它的优越性在于可以小步幅的调整计算各种取代成分和原子混乱程度的情况, 而不像 Castep 方法由于受对称性的局限只能计算少数几个固定的成分点^[9].

我们把部分样品实验测量的饱和磁矩随成分的变化及对应理论计算结果的对比如图 3 中. 随着 Cr 不断地取代 Co, 合金的分子磁矩相应地单调下降. 由 Co_2CrGa 的 $3.089\mu_B$ 降低到 Cr_2CoGa 的 $0.353\mu_B$. Co_2CrGa 中 Co-Co, Co-Cr 的磁矩均为铁磁排列, 此时分子磁矩最大^[3]. 实验结果与计算结果基本一致, 印证了计算方式的合理性. 由计算可知, 进入 A 位的 Cr 与原来的 Cr 形成了 Cr-Cr 的反铁磁结构, 使总体磁性下降. 当成分取代到 Cr_2CoGa 时, 磁性降为最低. Cr 取代 A 位的 Co, 其他原子不变, 按照这种占位方式通过 CPA 计算, 得到的分子磁矩、原子磁矩和其他相关数据随成分的变化列于表 1 中. 计算得到的分子磁矩同实验结果基本一致.

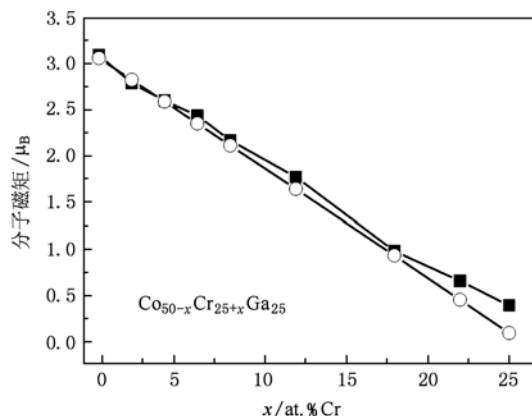


图3 成分变化 $\text{Co}_{50-x}\text{Cr}_{25+x}\text{Ga}_{25}$ ($x = 0-25$) 中部分样品的分子磁矩 (实验数据 (方块) 由 5 K 下测量的磁化曲线获得, 圆圈为计算数据)

表1 CPA 计算得到 Co_2CrGa 到 Cr_2CoGa 成分变化中分子磁矩和不同原子的分磁矩,以及实验值

| x | 化合物 | 实验值 | | 计算值 | | | | | |
|-----|--|----------------|---|-----------------------------------|-------|---------|-------|-------|--------|
| | | $a/\text{\AA}$ | $m_{\text{exp.}} / (\mu_{\text{B}}/\text{f. u.})$ | $m/(\mu_{\text{B}}/\text{f. u.})$ | | | | | |
| | | | | 总磁矩 | Co A | Cr A | Cr B | Co C | Ga D |
| 0 | $\text{Co}_{50}\text{Cr}_{25}\text{Ga}_{25}$ | 5.762 | 3.089 | 3.055 | 0.604 | 1.942 | 0.604 | | -0.078 |
| 2 | $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{27}\text{Ga}_{25}$ | 5.765 | 2.786 | 2.819 | 0.575 | -1.725* | 1.934 | 0.595 | -0.077 |
| 4 | $\text{Co}_{46}\text{Cr}_{29}\text{Ga}_{25}$ | 5.77 | 2.597 | 2.585 | 0.565 | -1.734 | 1.921 | 0.573 | -0.075 |
| 6 | $\text{Co}_{44}\text{Cr}_{31}\text{Ga}_{25}$ | 5.770 | 2.435 | 2.349 | 0.565 | -1.732 | 1.904 | 0.543 | -0.073 |
| 8 | $\text{Co}_{42}\text{Cr}_{33}\text{Ga}_{25}$ | 5.766 | 2.167 | 2.112 | 0.572 | -1.715 | 1.876 | 0.509 | -0.070 |
| 12 | $\text{Cr}_{37}\text{Co}_{38}\text{Ga}_{25}$ | 5.780 | 1.773 | 1.643 | 0.589 | -1.761 | 1.875 | 0.427 | -0.066 |
| 18 | $\text{Cr}_{43}\text{Co}_{32}\text{Ga}_{25}$ | 5.788 | 0.979 | 0.930 | 0.626 | -1.802 | 1.862 | 0.318 | -0.059 |
| 22 | $\text{Cr}_{47}\text{Co}_{28}\text{Ga}_{25}$ | 5.794 | 0.657 | 0.453 | 0.649 | -1.85 | 1.882 | 0.253 | -0.054 |
| 25 | $\text{Cr}_{50}\text{Co}_{25}\text{Ga}_{25}$ | 5.802 | 0.353 | 0.092 | | -1.902 | 1.921 | 0.210 | -0.051 |

* - 代表磁矩与其他原子反平行排列.

从计算结果可以清楚地看出, Cr 取代 Co 使分子磁矩降低由三方面因素引起. 其一, 在原有的 Co-Cr 铁磁结构中逐渐出现 Cr-Cr 的反铁磁结构; 其二, 贡献铁磁性的 A 位 Co 的数目随着 Cr 的替代而逐渐减少; 其三, C 位的 Co 磁矩不断减小. Cr 单质状态下是反铁磁, 在 Co_2CrGa 中, Cr-Cr 间距是第三近邻, 为 $L2_1$ 结构晶胞中最大的原子间距. 同时, 每个 B 位 Cr 原子附近有 8 个 Co 原子以最近邻距离围绕. 这是一个有利于 Cr 与 Co 铁磁性排列的环境. 而当晶格中 Cr 原子取代 A 位的 Co, 每个 Cr 原子周围最近邻的 8 个原子是 4 个 Cr 和 4 个 Ga, 不仅没有 B 位 Cr 那样借助 Co 形成铁磁的环境, 而且使得 Cr-Cr 间距由第三近邻变成了最近邻. 因此, Cr 原子倾向于形成能量更低的反铁磁状态. Cr 的这种随周围环境变化从铁磁态逐渐转变为反铁磁态的现象, 与许多含 Mn 的 Heusler 合金中 Mn 的铁磁—反铁磁转变相同^[10]. 我们实验与计算结果的对比, 证明了 Cr 的这种磁结构转变的机理. 分子磁矩随 Cr 增加的降低, 还与 C 位 Co 磁矩减少有关, 这可以归因于其最近邻保持不变的情况下, 次近邻的 Co 不断被 Cr 取代. C 位 Co 磁矩由 Co_2CrGa 铁磁状态下的 $0.604\mu_{\text{B}}$ 下降到 Cr_2CoGa 反铁磁态的 $0.210\mu_{\text{B}}$.

其中 Cr_2CoGa 分子磁矩的计算值 ($0.092\mu_{\text{B}}$) 与实验值 ($0.353\mu_{\text{B}}$) 对比, 有较大的偏差. 从前面的原子占位分析可知, 合金中 Co 和 Cr 的磁性周围的原子环境是密切相关的, 如果发生错占位, 出现与理论计算的偏差是有可能的. 前面提到 Cr_2CoGa XRD 的 (111) 超晶格峰没有出现, 说明样品内部原子间存在一定程度的错占位. 我们设想了各种混乱

占位方式, 通过计算最终得到了与实验值相符的结果. 即当 Cr_2CoGa 中 B 位的 Cr 与 C 位的 Co 存在错占位时, B 位的 Cr 到了 C 位后与 A 位的 Cr 仍呈反铁磁状态, 而 C 位的 Co 到了 B 位, 其原子磁矩增大为原来的 4 倍多. 这样, 大约 20% 的 Cr-Co 错占位即可造成上述的铁磁性分子磁矩. 这种错占位方式, 与前面 XRD 结果中 (111) 峰没有出现所表征的情形一致. 这样, 通过对磁性的理论计算, 我们把从 XRD 看到的原子混乱的定性结果定量地确定了下来.

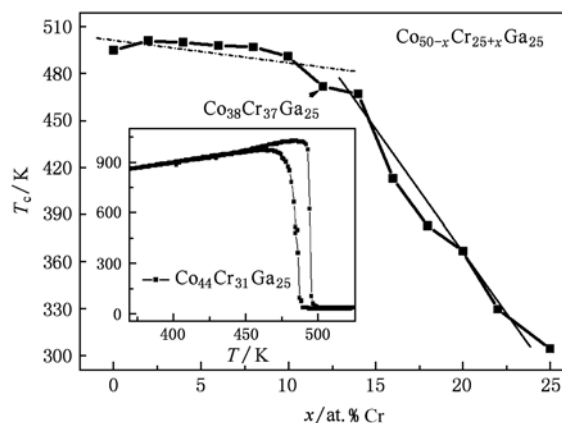


图4 样品居里温度随成分的变化关系(插图为一样品的交流磁化率测量曲线)

图4 示出样品的居里温度 (T_{c}) 随成分的变化曲线. 随着 Cr 取代 A 位的 Co, 居里温度单调下降. 但在开始部分降低速率缓慢, 而后急速降低. 两段下降的斜率差别很明显. 斜率转变的成分点如图中标注, 为 $\text{Co}_{38}\text{Cr}_{37}\text{Ga}_{25}$, 几乎恰好是 Cr 取代 Co 含量

一半时,即成分取代的中点.分析这个过程中原子的占位情况,我们可以知道, Co_2CrGa 中所有 Co 原子在整个系统中可以看成是一个结构为简单立方的次晶格.其晶格常数,是化合物晶格常数的一半,也就是原子间的次近邻距离, B 位 Cr 就位于 8 个 Co 组成的立方体的中心.如果区分 A, C 位上的 Co 原子,它们分别构成两套面心的次晶格,各有 4 个 Co 原子. A 位的次晶格网络随着 Cr 的取代逐渐被破坏.当 A 位 4 个 Co 原子中有两个被 Cr 替代后, B 位 Cr 周围这个 Co 次近邻网络达到这样一个临界状态(化学成分上正是合金中 Co, Cr 含量相同的成分):每当再有一个 Co 被 Cr 取代,这个 Co 次近邻网络就会在这个 Cr 的局部被彻底打断,即出现有 Co 不能和周围任何一个 Co 保持次近邻关系.由前人报道知, Cr 的 3d 电子在合金化合物中相当局域,所以在 Co-Cr-Ga 体系的合金中 T_c 主要由 Co 的交换作用决定^[11].由此可知,系列合金的 T_c 起初缓慢下降的原因,是由于替代 Co 的 Cr 形成了反铁磁结构,破坏原有的铁磁交换作用.而后 T_c 陡然下降,则是上面提到的 Co 次晶格网络被 Cr 打断,更严重地破坏了原有铁磁相互作用所致.这种磁性的“中间成分”效应,在其他 Heusler 合金中也有类似报道^[12].

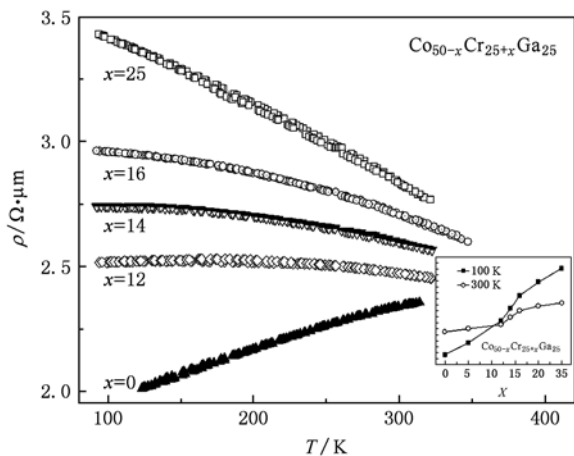


图5 样品电阻率随温度的变化关系(插图为 100 K 和 300 K 时合金电阻率随成分的变化)

如图 5 所示,随着 Cr 取代 Co,反铁磁结构的增强,材料的电阻率是升高的.此外,两端正分化学配

比成分材料电阻的温度关系是相反的. Co_2CrGa 的电阻率随着温度下降而降低,而 Cr_2CoGa 则随温度降低电阻率上升.分别呈典型的金属性和半导体性.中间过渡成分的电阻曲线随此趋势变化.从 Cr_2CoGa 的负温度系数,逐渐变化到 Co_2CrGa 的正温度系数.其中,大致为中间成分的 $\text{Cr}_{37}\text{Co}_{38}\text{Ga}_{25}$ 样品的电阻率基本不随温度变化.我们还给出了 100 K 和 300 K 两个温度不同样品的电阻率,如图 5 中插图所示.可以再次看到,随着 Cr 对 Co 的替代,不同温度的电阻率都是提高的.但由于改变的斜率不同,曲线在中间交叉.对应着图 5 的不同成分的温度系数符号的变化.还可以看出,虽然随成分变化电阻率的变化是单调的,但变化的斜率在 Cr 开始取代 Co 和取代后期是不同的.而转变点恰恰在取代成分的中间区域.根据以上观察,结合前述磁性的变化,可以认为这种电输运性质温度关系的变化,与材料中反铁磁结构在铁磁结构中的增加相关.反铁磁对电子的散射比铁磁性强.此外,从插图可以看到,“中间成分”效应也表现在材料电阻的温度关系中.

4. 结 论

选择被广泛关注的半金属材料 Heusler 合金 Co-Cr-Ga 系列为研究对象,针对磁结构和电阻特性进行了研究.通过对 Co_2CrGa 到 Cr_2CoGa 成分渐变的近 10 个样品实验测量和理论计算的对比,得到如下结论:1) Cr 取代 Co 进入 Co-A 位,材料成分由 Co_2CrGa 过渡到 Cr_2CoGa ,晶体结构由 $L2_1$ 结构变化为 Hg_2CuTi 结构,晶格常数略有增加;2) 进入 A 位的 Cr 与原来 B 位的 Cr 形成反铁磁结构,并且原来 C 位的 Co 磁矩随取代的进行不断下降;3) Cr_2CoGa 天然会有一定的混乱度,很难通过热处理消除,这使得其存在一定剩余分子磁矩;4) 在居里温度和电阻率随成分的变化关系中均观察到“中间成分效应”,即在成分中点前后,居里温度和电阻率变化趋势完全不同.其原因在于 Cr 周围 Co 的次晶格铁磁网络在该处被 Cr 打破,且由于 Cr-Cr 的反铁磁结构对电子的散射作用,致使该成分点前后电阻行为迥异.

- [1] Zhang M, Hu H N, Liu G D, Cui Y T, Chen J L, Wu G H, Zhang X X, Xiao G 2004 *J. Magn. Magn. Matter.* **277** 130
- [2] Luo H Z, Ma L, Zhu Z Y, Wu G H, Liu H Y, Qu J P, Li Y G 2008 *Physica. B* **403** 1797
- [3] Umetsu R Y, Kobayashi K, Kainuma R, Fujita A, Fujita A, Fukamichi K, Ishida K, Sakuma A 2004 *Appl. Phys. Lett. Matter.* **85** 2011
- [4] Nakatani T M, Gercsi Z, Rajanikanth A, Takahashi Y K, Hono K 2008 *J. Phys. D:Appl. Phys.* **41** 225002
- [5] Webster P J, 1969 *Contemp. Phys.* **10** 559
- [6] Graf T, Casper F Winterlik J, Balke B, Fecher G H, Felser C 2009 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **635** 976
- [7] Ogura M, Akai H 2007 *J. Phys. :Condens. Mat.* **19** 365215
- [8] Kubler J, Williams A R, Sommers C B 1983 *Phys. Rev. B* **28** 1745
- [9] 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
- [10] Liu G D, Chen J L, Liu Z H, Dai X F, Wu G H, Zhang B, Zhang X X 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 262504
- [11] Sebarski A, Neumann M, Schneider B 2001 *J. Phys. :Condens. Mat.* **13** 5515
- [12] Feng L, Ma L, Zhu Z Y, Zhu W, Liu E K, Chen J L, Wu G H, Meng F B, Liu H Y, Luo H Z, Li Y X 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 013913

New material exploration and magnetism research on Heusler alloys Cr-Co-Ga^{*}

Qian Jin-Feng¹⁾ Feng Lin¹⁾ Zhu Wei¹⁾ Liu En-Ke¹⁾ Tang Xiao-Dan¹⁾ Wang Wen-Hong¹⁾
Wu Guang-Heng^{1)†} Meng Fan-Bin²⁾ Liu He-Yan²⁾ Luo Hong-Zhi²⁾

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

²⁾(School of Material Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

(Received 2 June 2010; revised manuscript received 29 August 2010)

Abstract

The crystal structure, magnetism and transport properties of a series alloys from Co₂CrGa to Cr₂CoGa (Co_{50-x}Cr_{x+25}Ga₂₅, $x=0-25$) have been investigated by the experimental and KKR-CPA-LDA calculation methods. Substituting Cr for Co atoms, the crystal structure changes from $L2_1$ type to Hg₂CuTi structure, which make, the lattice parameters increase about 0.69% linearly. Also, the ferromagnetic coupling turns to anti-ferromagnetic coupling, that makes the magnetic moment linearly decrease from $3.06\mu_B$ to nearly zero. Through *ab initio* study of CPA, it has been found that the extraneous Cr atom at the *A* site couples anti-ferromagnetically with the Cr atom originally situated at *B* site with a nearly equal magnitude of magnetic moment, and the magnetic moment of Co atoms occupying the *C* site decreases from $0.60\mu_B$ to $0.21\mu_B$ through the whole substituting process. Based on the results of magnetic measurement and calculation, about 20% atomic disorder in the alloy Cr₂CoGa has been confirmed, which is consistent with the observation of the X-ray examination. It is interesting that a non-linear “middle component phenomenon” has been observed in the composition dependence of both Curie temperature and the electrical resistivity. The related discussions is based on the magnetic environment change surrounding the magnetic atoms.

Keywords: CrCoGa, Hesuler alloy, KKR-CPA-LDA calculation interaction

PACS: 64.70. kd, 71.15. Mb, 75.30. Et

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50971130, 50971055).

[†] Corresponding author. E-mail: ghwu@iphy.ac.cn