

Heusler 合金 Cu_2VAl 磁性及输运性质的研究*

王本阳¹⁾ 千正男^{1)†} 隋 郁¹⁾ 刘玉强¹⁾ 苏文辉¹⁾ 张 铭²⁾ 柳祝红²⁾ 刘国栋²⁾ 吴光恒²⁾

¹⁾ 哈尔滨工业大学凝聚态科学与技术研究中心, 哈尔滨 150001)

²⁾ 中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100080)

(2004 年 7 月 12 日收到, 2004 年 12 月 13 日收到修改稿)

对 Heusler 合金 Cu_2VAl 多晶甩带样品进行了磁性与输运性质方面的研究. 实验发现 Cu_2VAl 在温度 T 为 210K 附近发生铁磁—顺磁相变, 为弱铁磁体. 输运性质的测量表明在 7.2K 时电阻因局域杂质超导相变而发生突变, 电子和声子之间的散射是主要的散射机理. 居里温度 T_C 以下存在侧跃导致的反常霍尔效应, 并且 7K 附近的相变导致霍尔电阻率发生异常.

关键词: 磁性, 输运, Cu_2VAl

PACC: 7500, 5225F, 7520E, 8120G

1. 引 言

Heusler 合金是一种高度有序的金属间化合物, 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 , 其中 X 和 Y 为两种不同的过渡族金属, Z 为非磁性金属或非金属元素. Heusler 合金结构的变通性和元素的可变性演变出该材料十分丰富的物理性质, 如铁磁形状记忆效应和铁磁半金属行为, 是一种很有研究价值的材料^[1, 2].

Cu 基 Heusler 合金 Cu_2VAl , 来自于对 Cu_2MnAl 的替代. 近期和 Cu_2VAl 有相似组分的 Heusler 合金的研究很多, 得到了许多有趣的物理性质, 如 Fe_2VAl 电阻曲线具有半导体特征, 能隙大约为 0.1eV, 属于 3d 重费米材料^[3, 4]; Cu_2CrAl 的磁性很弱, 10kOe 下, 磁化率的量级为 10^{-4} emu/mol^[5, 6]. 本文则主要研究了 Cu_2VAl 的磁性、输运等物理性质.

2. 实验方法

本文的 Heusler 合金多晶样品是在 Ar 保护气下, 由高纯度的金属按化学配比称好后在感应炉中反复熔炼. 随后合金锭块在真空条件下 800℃ 退火

三天来达到均质化, 然后冷却到室温. 一些合金锭块随后打碎, 再次熔融, 然后喷到快速旋转的铜轮上, 铜轮表面线速率为 25m/s. Cu_2VAl 甩带样品室温下的 XRD 图如图 1 所示. 由 x 射线衍射图可以看出, 存在 (200) 超晶格峰, 说明 Cu 次晶格是有序的. 但是 (111) 次晶格峰不明显, 表明 V 和 Al 次晶格可能存在无序, 即 Cu_2VAl 晶格可能存在一定的原子无序. 计算得到的晶格参数 $a = 0.637\text{nm}$. 而对 Cu_2VAl 的测量使用的仪器为美国 Quantum Design 公司的物性测量系统 (PPMS Model6000). 该仪器的磁场范围为 -9T—9T, 温度范围为 1.9K—350K.

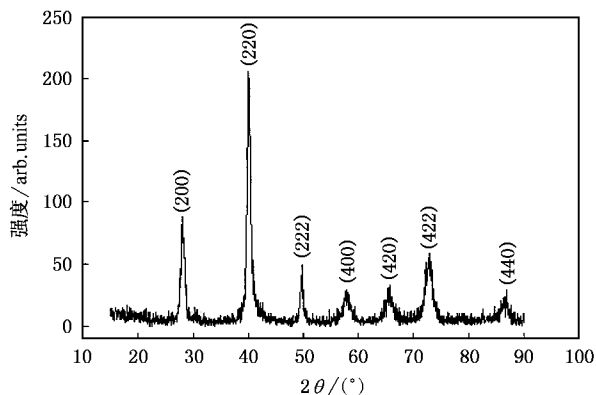


图 1 Cu_2VAl 室温下的 XRD 图

* 国家自然科学基金(批准号: 10304004)及哈尔滨工业大学科学研究基金(批准号: HIT.2002.46)资助的课题.

† E-mail: zqian@hit.edu.cn

3. 结果与讨论

3.1. 磁性

对 Heusler 合金 Cu_2VAl 我们测量了外场为 30000e 下 5K—350K 的升温热磁曲线, 转变为磁化率 χ 对温度 T 的关系曲线, 如图 2 所示. 由插图磁化强度 M 对磁场 H 的关系曲线可以看出, 在 $T = 5\text{K}$ 200K 时, M 曲线的特征为铁磁性的, 在 300K, 350K 时为顺磁性的. 图 3 为合金 Cu_2VAl 在 150K 到 260K 下的 Arrot 图, 将 M^2 的高场线性部分外推到 $H = 0$, 经过原点的直线对应的温度即为居里温度, 由此得到 Cu_2VAl 的居里点为 210 K. 从图 2 可以看出, 200K 到 350K, 磁化率倒数 χ^{-1} 与温度 T 的关系曲线基本符合居里-外斯定律: $\chi(T) = C/(T - \theta)$, 这里, $C = N_A \mu_{\text{eff}}^2 / 3k_B$, N_A 是阿佛加德罗常数, μ_{eff} 是有效磁矩, μ_B 是玻尔磁子, θ 是居里-外斯温度, 由此可以得到 $\theta = 231\text{K}$, $\mu_{\text{eff}} = 3.55\mu_B$, 由 $\mu_{\text{eff}}^2 = \mu_p(\mu_p + 2)$ 得到 Cu_2VAl 顺磁磁矩 (μ_p) 为 $2.69\mu_B$. 此外, 由 5K 下的 $M-H$ 曲线作 $M-1/H$ 曲线, 外推至 $1/H \rightarrow 0$, 得到每分子的平均饱和磁矩 $0.79\mu_B$. 对于合金 Cu_2VAl 磁矩主要由 V 原子提供, 这样可以得到每个 V 原子的铁磁有序磁矩 (μ_f) 约为 $0.79\mu_B$. 顺磁磁矩与铁磁磁矩的比值 $\mu_p/\mu_f = 3.4 > 1$. 因此可以认为 Cu_2VAl 为弱铁磁体.

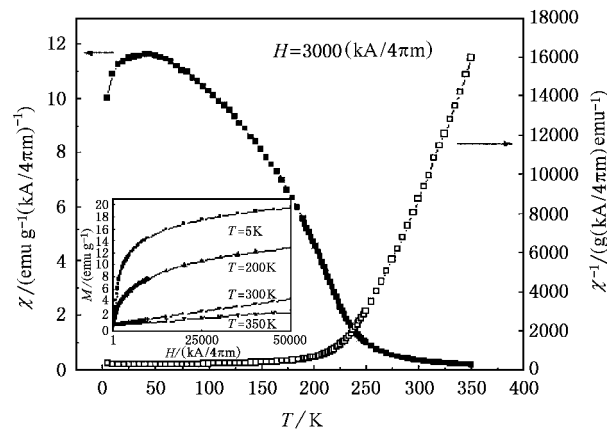


图 2 30000e 下 Cu_2VAl 的磁化率 χ 与磁化率倒数 χ^{-1} 和温度 T 的关系曲线(插图为磁化强度 M 与磁场 H 的关系曲线)

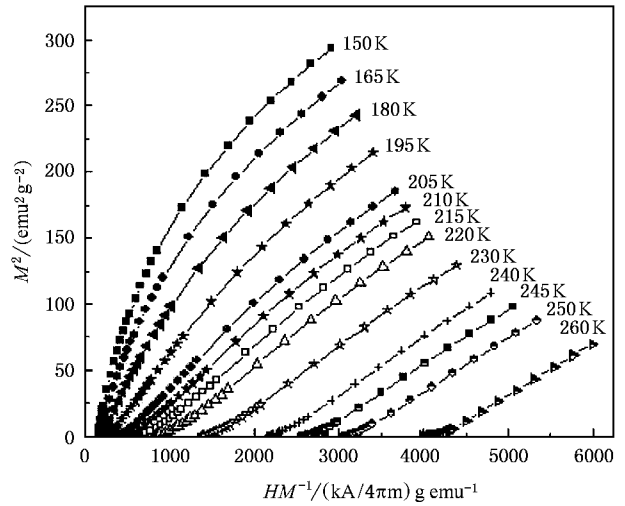


图 3 150K—260K 下 M^2 与 H/M 的关系曲线

3.2. 输运性质

霍尔电阻率 ρ_H 对磁场强度 M 的关系曲线以如下的经验公式来拟合:

$$\rho_H = E_y / j_x = R_0 B_z + \mu_0 R_S M_Z, \quad (1)$$

这里, R_0 为正常霍尔系数, 可以用其来获得载流子浓度 $n = -1/R_0 e$. $\mu_0 R_S M_Z$ 是磁性材料特有的, R_S 为超常霍尔系数或自发霍尔系数.

$$R_S = R'_S + R''_S = a\rho + b\rho^2, \quad (2)$$

此第一项描述斜交散射, 需要离子有不会猝灭的局域轨道磁矩, 与磁化强度有关, 通常随温度的上升而减小. 第二项描述非经典的输运机理, 需要能带电子在铁磁环境中迁移, R_S 随剩余电阻率的平方变化^[7-10]. 通常用如下的方法计算 R_0 和 R_S :

$$R_0 = (\partial \rho_H / \partial B)_{B \rightarrow 0}, \quad R_S = (\partial \rho_H / \partial B)_{B \rightarrow \infty}. \quad (3)$$

上面关于 R_S 的式子只有在 $R_S \gg R_0$ 时成立. 霍尔角通常的定义为 $\rho_H(T) / \rho_0(T)$ 这个定义包含宏观饱和和磁化强度的变化. 我们使用 Hurd 等人定义的霍尔角的方法^[11],

$$\theta_E = [\rho_H(T) / \rho_0(T)] (1/M'_S) \quad (4)$$

这里 $M'_S = M_S(T) / M_S(5\text{K})$. 除以 M'_S 可以将饱和磁化强度对温度的关系从霍尔角中移除(由于 $\rho_H / M_S \equiv R_S$ 则 θ_E 正比于 R_S). 由霍尔角与温度之间的关系曲线可以得出反常霍尔效应的机理. 侧跃散射中霍尔角与温度的关系为斜率不为零的直线, 而斜交散射中霍尔角与温度无关.

对 Heusler 合金 Cu_2VAl 的电阻采用标准的四端

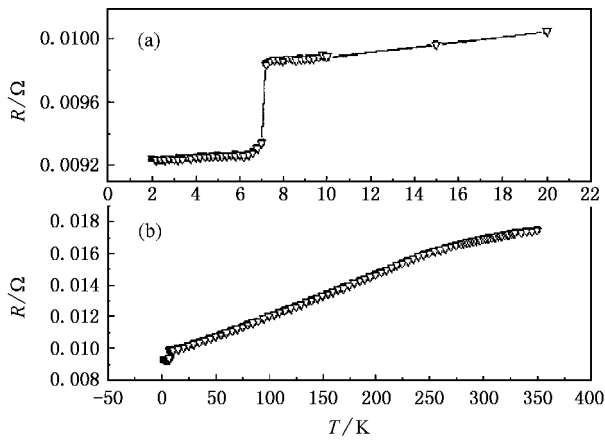


图4 零场 2K—350K 电阻 R 对温度 T 的关系曲线 (a) 为低温部分放大图 (b) 为全图

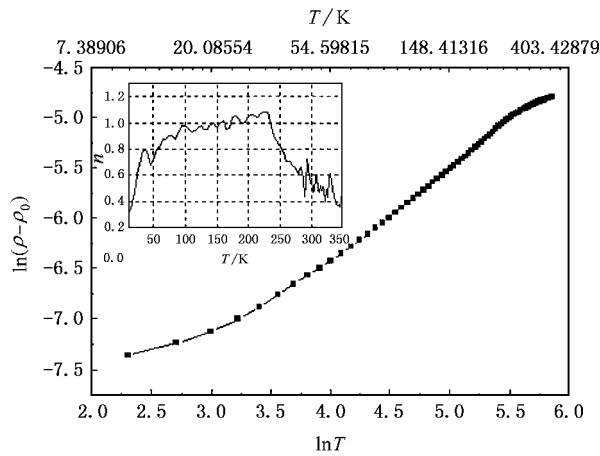


图5 $\ln(\rho - \rho_0)$ 和 $\ln T$ 之间的关系曲线

法测量. Cu_2VAl 的剩余电阻率比率 $\rho_{350\text{K}}/\rho_{5\text{K}} \approx 1.89$, 少量的杂质和缺陷对剩余电阻率有明显的影响. 对 Heusler 合金来说, 杂质的散射和位错缺陷都能导致剩余电阻率减小. Raphael 等人报道了对电弧熔炼的 Co_2MnSi 的位错在 10%—14%, 剩余电阻率比率的大小为 2.7, 由此说明我们的 Cu_2VAl 样品也存在一定程度的原子无序. 图 4(b) 为零场下 2K—350K 的升降温 R - T 曲线, 其特点表现为典型的金属的性质. 在 $10\text{K} < T < 230\text{K}$, 电阻 R 斜率基本保持不变, 在 $T > 230\text{K}$, R 的斜率变小, 此温度点接近于铁磁相变的居里点. 图 4(a) 中的低温段, $T = 7.2\text{K}$ 附近, 合金的电阻值发生突变, 并且升降温曲线非常一致, 在 20kOe 的外加磁场下此相变就消失了, 同时我们还发现直流磁化强度在该处急剧下降. 我们认为这可能是发生了相变. 即样品中存在杂质以及原子无序, 低温下极少的区域杂质发生了超导相变.

根据 Matthiessen 规则分析我们的电阻实验数据, 将总电阻率分离为剩余电阻率和依赖于温度的部分, 表示为 $\rho = \rho_0 + \rho_L(T)$, 假定我们的数据遵循 $\rho_L(T) = CT^n$, $\ln(\rho - \rho_0)$ 和 $\ln(T)$ 的关系图可以给出一条曲线如图 5 所示, 而这条曲线的斜率就对应于局域幂参数 n ^[12-14]. 数据分析表明在 $10\text{K} < T < 33\text{K}$, $33\text{K} < T < 228\text{K}$, $228\text{K} < T < 350\text{K}$, n 的值分别接近 0.4319, 1.01236, 和 0.59822. 可知 $33\text{K} < T < 228\text{K}$, 电子和声子作用是主要的散射机理.

霍尔效应采用四线法进行测量, 实验曲线如图 6 所示. 在 $2\text{K} < T < 300\text{K}$ 高场下, 霍尔电阻率 ρ_H 和磁场 H 的关系曲线基本上是线性的. 从高场部分的斜率我们得出, 正常霍尔系数 R_0 小于零, 载流子为电子. 而 10K — 210K 低场下霍尔电阻率表现出一小的“轴”状, 如图 6 插图 70K 下 0— 20kOe 下的 ρ_H - H 曲线所示, 为反常霍尔效应的特征. 如果使用 (3) 式来计算正常霍尔系数 R_0 和反常霍尔系数 R_S , 可以发现 R_0 和 R_S 为同一数量级, 相差很小, 不符合该公式的推导条件. 因而对 Cu_2VAl 我们使用 Hurd 等人定义的霍尔角的方法, $\theta_E = [\rho_H(T)/\rho_0(T)] [1/M'_S]$, 由霍尔角与温度之间的关系曲线来得出反常霍尔效应的机理. 侧跃散射中霍尔角与温度的关系为斜率不为零的直线, 而斜交散射中霍尔角与温度无关. 从图 7 的插图可以看出 7K 以上霍尔角 θ_E 和温度 T 的关系曲线基本上是线性的. 因此侧跃散射是反常霍尔效应的主要机理.

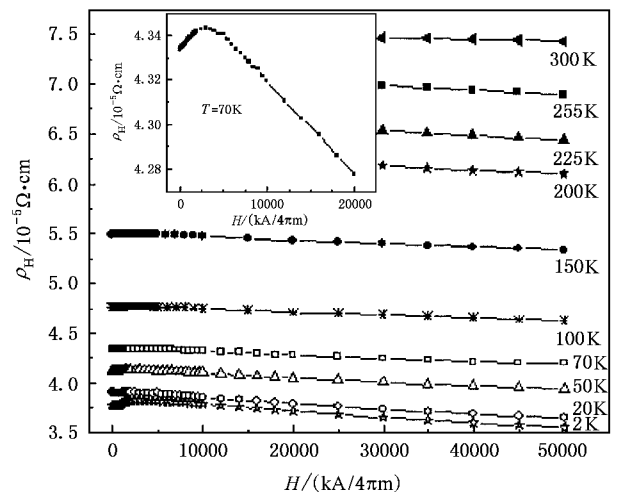


图6 2K—300K 下 0—50000Oe 下的 ρ_H - H 曲线

在 $T = 2\text{K}$, 低场时, 霍尔电阻率曲线很明显是弯曲的. 图 7 为温度 T 为 2.5K—9K 下测量得到的

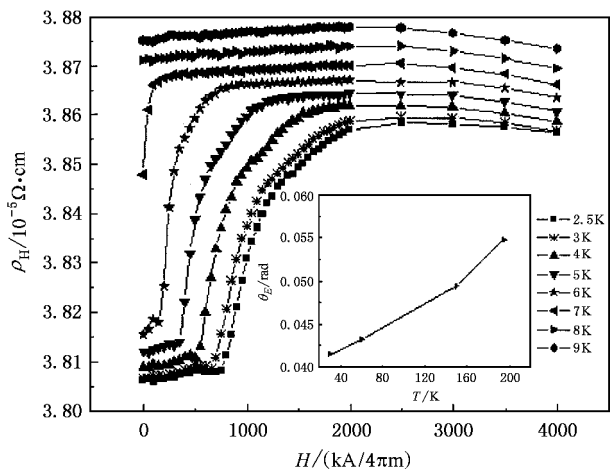


图 7 温度 T 为 2.5K—9K 下的 ρ_H - H 曲线(插图为霍尔角 θ_H - T 曲线)

ρ_H - H 曲线, 从该图可以看出在 2K—6K 霍尔电阻率先缓慢增加, 而后迅速增大, 我们认为这是由磁场使超导相变消失导致的, 并且随温度的升高所需的磁场不断减小. 反常霍尔效应的异常在 7K 以上的温度迅速消失, 与电阻曲线的突变温度相对应.

我们通过计算得到 Cu_2VAl 正常霍尔系数 R_0 和载流子浓度 n 对温度 T 的关系曲线如图 8 所示. 室温 300K 下的载流子浓度为 $-4.53 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$, 每个原胞内的载流子数为 1.17.

导带和价带之间如果没有能隙, 在很低的温度下就可以产生电子. 从图 8 可以看到在低温段 300K 以前, 单位原胞内的载流子的数目小于单位 1, 费米

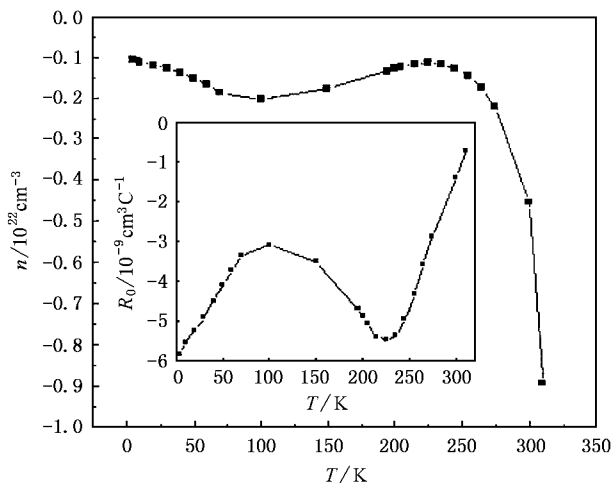


图 8 载流子浓度 n 对温度 T 的曲线图(插图为正常霍尔系数 R_0 对温度 T 的关系曲线)

能附近的低温热激励产生的载流子数很少, 对温度的依赖关系很弱. 在居里温度 210K 以后, 载流子的数目开始增大.

4. 结 论

Cu_2VAl 甩带样品在 210K 附近发生铁磁-顺磁相变, 为弱铁磁体. 输运测量表明在 7.2K 时电阻因局域杂质超导相变而发生突变, 电子和声子之间的散射是主要的散射机理. 居里温度 T_C 以下存在侧跃导致的反常霍尔效应, 并且 7K 附近的相变导致霍尔电阻率发生异常.

- [1] Liu Z H, Hu F X and Wang W H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 233 (in Chinese) [柳祝红、胡凤霞、王文洪 2001 物理学报 **50** 233]
- [2] Ao L, Wang W H and Chen J L 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 793 (in Chinese) [敖玲、王文洪、陈京兰 2001 物理学报 **50** 793]
- [3] Nishino Y, Kato M, Asano S, Soda K, Hayasaki M and Mizutani U 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 1911
- [4] Matsushita A, Nakano T and Takeuchi T 2002 *Phys. Rev. B* **65** 075204
- [5] Slebarski A, Wrona A, Zawada T, Zygmunt A, Szot K, Chiuzbai S and Neumann M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 144430
- [6] Stebarski A, Neumann M and Schneider B 2001 *J. Phys.: Condens. Matter.* **13** 5517
- [7] Bordin G, Buttino G, Cecchetti A and Poppi M 1997 *J. Magn. Magn. Mater.* **172** 292

- [8] Hurd C M, Alister S P and Couture C 1979 *J. Appl. Phys.* **50** 7531
- [9] Chun S H, Salamon M B and Han P D 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 5573
- [10] Emerson M, Pugh N and Schindler A 1950 *Phys. Rev.* **80** 688
- [11] Hurd I C M, Shiozaki and McAlister S P 1982 *Phys. Rev. B* **26** 703
- [12] Lance Richie, Xiao G, Ji Y, Chen Y T, Chien C L and Zhang X X 2003 *Phys. Rev. B* **68** 104430
- [13] Zhang M, Liu Z H, Hu H H, Cui Y T, Liu G D, Chen J L, Wu G H, Sui Y, Qian Z N and Li Z Z 2003 *Solid State Commun.* **128** 109
- [14] Zhang M, Cui Y T, Liu Z H, Liu G D, Chen J L, Wu G H, Sui Y, Liu Y Q, Qian Z N, Bruck E and De Boer F R 2004 *Phys. Stat. Sol. (a)* **201** 1575



Magnetism and transport properties of Heuser alloy Cu_2VAl ^{*}

Wang Ben-Yang¹⁾ Qian Zheng-Nan^{1)†} Sui Yu¹⁾ Liu Yu-Qiang¹⁾ Su Wen-Hui¹⁾ Zhang Ming²⁾
Liu Zhu-Hong²⁾ Liu Guo-Dong²⁾ Wu Guang-Heng²⁾

¹⁾(Center of Condensed Science and Technology , Harbin Institute of Technology , Harbin 150001 , China)

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

(Received 12 July 2004 ; revised manuscript received 13 December 2004)

Abstract

We have investigated magnetic and transport properties of Heuser alloy Cu_2VAl . Magnetic measurements confirm that the magnetic transition from ferromagnetism to paramagnetism arises near 210K for Cu_2VAl sample , which is a weak ferromagnet. Resistance curves show that there is a small jump of 1% in resistance caused by the localized impurity superconduction phase transition around 7K. The scattering between electron-phonon is the main scattering mechanism. Furthermore , extraordinary Hall effect exists for side jump at temperatures below T_C and the phase transition leads to Hall resistivity changing abnormally at 7K.

Keywords : magnetism , transport , Cu_2VAl

PACC : 7500 , 5225F , 7520E , 8120G

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

[†]E-mail : zqian@hit.edu.cn