

亚铁磁 Heusler 合金 Mn_2CoGa 和 Mn_2CoAl 掺杂 Cr, Fe 和 Co 的局域铁磁结构*

张玉洁¹⁾ 李贵江¹⁾ 刘恩克¹⁾ 陈京兰¹⁾ 王文洪¹⁾ 吴光恒^{1)†} 胡俊雄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) (四川师范大学物理与电子工程学院, 成都 610068)

(2012 年 8 月 14 日收到; 2012 年 11 月 2 日收到修改稿)

通过实验和计算的方法研究了 $Mn_2CoM_xGa_{1-x}$ 和 $Mn_2CoM_xAl_{1-x}$ ($M = Cr, Fe, Co$) 掺杂系列合金样品. 研究发现, 在共价作用的影响下, Fe 和 Co 原子占 A 位, 使被取代的 MnA ($-2.1 \mu_B$) 变成 MnD ($3.2 \mu_B$), 在最近邻的强交换作用下亚铁磁基体中形成了 $MnB-CoC-MnD$ 局域铁磁性结构, 使分子磁矩的增量最高可达 $6.18 \mu_B$. Fe, Co 掺杂后建立同样的局域铁磁结构, 居里温度的变化趋势却不同. 实验观察到 $Mn_2Co_{1+x}Al_{1-x}$ 中掺杂容忍度高达 $x = 0.64$, 远高于在 Mn_2CoGa 中 ($x = 0.36$) 的结果; 以及随着 Al 的减少, 合金由 $B2$ 有序向 $A2$ 混乱转变等现象, 为共价作用对合金结构稳定的影响提供了证据. 磁测量中发现 Cr 掺杂后磁矩增量高达 $3.65 \mu_B$ 以及居里温度快速上升的反常现象, 意味着对占位规则的违背.

关键词: Heusler 合金, 原子占位, 铁磁结构, 交换作用能

PACS: 75.20.En, 75.30.Hx, 75.50.Gg

DOI: 10.7498/aps.62.037501

1 引言

Heusler 合金物理性质丰富, 在形状记忆合金^[1-3]、磁熵变^[4]、半金属^[5-7]等多个方向都是研究的热点. 其中, Mn 基 Heusler 合金受到广泛关注, 因为 Mn 与其他磁性元素相比, 具有最大的原子磁矩, 并由此带来在反铁磁和铁磁间摇摆的不稳定的磁结构^[8], 在合金中表现出其性质受近邻环境影响很大. 例如, 在 Mn 含量高达 50% 的 Mn_2NiGa 中用 Co 对 Ga 或 Ni 进行不同的取代, 发现了非常不同的磁结构变化^[9]. 这一现象涉及 Heusler 合金中占位规则造成的原子占位改变, 近邻原子间不同的交换作用带来的磁结构变化等问题. 但是在 Mn_2NiGa 体系中, 能够调控不同磁结构的元素必须是具有强交换作用的 Co, 这就限制了研究中取代元素种类的多样化. 前期的研究工作选取了 Mn_2CoGa 和 Mn_2CoAl 作为母合金, 利用它们含有

足够的 Co, 保证了体系的强交换作用的特点, 选用了过渡族金属元素 Co, V, Ti, 和 Cu 掺杂, 研究了不同掺杂元素对亚铁磁基体中各种局域铁磁结构的性质.

本工作研究 $Mn_2CoM_xGa_{1-x}$ 和 $Mn_2CoM_xAl_{1-x}$ ($M = Cr, Fe$ 和 Co) 系列的结构和磁性. 研究发现, Fe 掺杂后造成的局域铁磁结构使分子磁矩大幅度增长, 但居里温度随掺杂量增加而降低. 尽量提高 Co 掺杂量, 发现 Mn_2CoAl 系列能够容忍更大的 Co 掺杂; 当贡献共价作用的 Al 元素减少时, 合金由 $B2$ 有序向 $A2$ 无序结构转变. 在 Cr 元素掺杂系列中观测到违背占位规则的表现.

2 实验方法

$Mn_2CoM_xGa_{1-x}$ 和 $Mn_2CoM_xAl_{1-x}$ (其中 M 为 Cr, Fe 和 Co) 掺杂合金样品, 采用纯度大于 99.9% 的金属单质在氩气保护下的电弧炉中熔炼制备. 每个

* 国家自然科学基金 (批准号: 51031004, 11174352) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: ghwu@aphy.iphy.ac.cn

锭子反复熔炼 4 次以保证成分均匀. 当掺杂量增大到某一成分析出第二相时, 则采用快淬甩带的方法制备样品, 避免第二相的出现, 以增大样品的掺杂量. 结构分析采用 X 射线粉末衍射技术 (XRD, Cu 靶, 波长 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). 磁测量使用超导量子干涉器件磁强计 (SQUID), 测量样品 5 K 下到 5 T 磁场的 $M-H$ 曲线, 根据饱和磁化强度计算得到样品的分子磁矩 M_S . 采用振动样品磁强计测量居里温度 T_C . 另外, 本工作采用第一性原理方法 (KKR-CPA-LDA) 计算样品的分子/原子磁矩 [10,11].

3 结果及讨论

Heusler 合金是高有序的金属间化合物 [12], 化学通式为 X_2YZ . 其中 X 和 Y 为过渡族金属, Z 为主族元素. 晶格具有四个等效位置, 沿体对角线方向依次标定为 A, B, C, D 位, 如图 1 所示. 合金形成时, 各类原子根据其价电子数择优占位 [13,14]. 主族元素 Z 所占据的位置为 D 位, 过渡族金属 X 和 Y 中价电子数比较多的原子倾向于优先占据 A, C 位, 价电子数比较少的则倾向于 B 位. 若 A 位和 C 位同为 X 原子, B 位为 Y 原子, 这样的晶格属于 $L2_1$ 结构; 而 X 原子占据 A, B 位, Y 原子处于 C 位的则为 Hg_2CuTi 型结构 [15]. 本工作研究的母合金 Mn_2CoGa 和 Mn_2CoAl 根据上述占位规则, Co 优先占据 C 位 (CoC), Mn 占据 A 和 B 位 (MnA, MnB), Ga 和 Al 在 D 位 (GaD 和 AlD), 呈 Hg_2CuTi 型结构. 按照这个规则, 两个系列 $Mn_2CoM_xGa_{1-x}$ 和 $Mn_2Co_{1+x}M_xAl_{1-x}$ 样品中的掺杂元素 Cr, Fe 和 Co 的占位应是有所不同的. 尽管掺杂元素都是在化学上取代主族元素 Ga 或 Al , 掺杂时价电子数多于 Mn 的 Fe, Co 优先占据 A, C 位. 而原有的 Co 已经占据了 C 位, 因此取代元素倾向于占据 A 位, 形成 FeA, CoA , 而原来在这个位置上的 Mn 改为占据主族元素 (Ga 或 Al) 因取代而空出来的 D 位 (MnD) [9]. 价电子数比 Mn 少的 Cr 元素则应该按照化学取代的倾向, 占据 Ga 空位 (CrD).

图 2 示出 Mn_2CoGa 和 Mn_2CoAl 掺杂前后几种典型的成相特征. 如图 2(a) 所示, 母合金 Mn_2CoGa 和 Mn_2CoAl 都能成相为较好的体心立方 (bcc) 结构. 但当取代量增加, 合金迟早都会出现第二相. 第二相的结构与掺杂元素种类有关. 我们发现, Fe 和 Co 取代 Ga 或 Al 的时候, 会出现如图 2(b) 所示的面心立方 (fcc) 结构的 γ 相 [16]. 采取快淬甩带的方

式可消除 γ 相 [17], 样品呈如图 2(a) 所示的纯 bcc 相. 但是 Cr 的取代则导致了另外一种未知杂相的出现, 如图 2(c) 所示. 出现这种杂相后, 采用甩带的方法并不能消除杂相. 另外, 我们发现不同 Z 元素对 γ 相出现的影响很大. $Z = Ga$ 时, $x = 0.2$ 即出现 γ 相, 需要采用甩带的方法获得单相; 并且 $x > 0.36$ 时即使采用甩带也无法获得纯相. 但当 $Z = Al$ 时, 铸态样品可以在取代量达到 $x = 0.48$ 时仍保持 bcc 单相, 纯相的成相范围比在 Mn_2CoGa 母合金中大得多. 由于 Z 元素不同, 对同种元素的掺杂容忍度不同, 反映了 Heusler 合金中主族元素的共价作用对成相的影响 [18]. Al 的共价作用强于 Ga , 因此可以在更大的掺杂范围内保持原来的纯相不变.

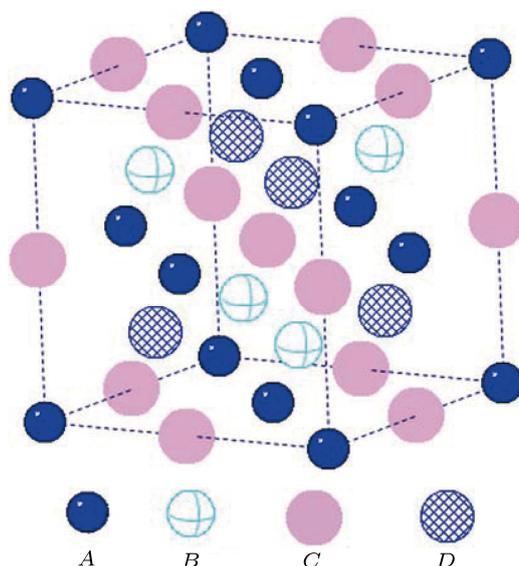


图 1 Heusler 合金晶体结构

Heusler 合金中, 超晶格峰能够反映原子占位的有序程度 [19,20]. 图 3 是 Mn_2CoAl 的 XRD 图谱. 插图为 $Mn_2Co_{1+x}Al_{1-x}$ 合金系列中 $x = 0$ 和 0.40 两个样品的 (111) 和 (200) 超晶格峰. 未掺杂样品具有清晰的 (111) 和 (200) 峰, 说明基本上成相为 Hg_2CuTi 型高有序结构 ($F-43m$ 空间群). 此外, 在掺杂样品中, (200) 峰可以出现在较宽的成分范围 ($x = 0-0.40$). 这说明这一系列样品可以在较高的掺杂量下保持一定的原子有序度. $Mn_2Co_{1+x}Ga_{1-x}$ 系列样品也可以在一定的掺杂范围内保持原子的高度有序, 但超晶格峰出现的成分范围相对较小. 这与两个系列 Co 掺杂后的成相容忍度特性是一致的. 由于 Al 的共价作用强于 Ga , $Z = Al$ 系列样品掺杂后原子保持有序的成分范围也较大.

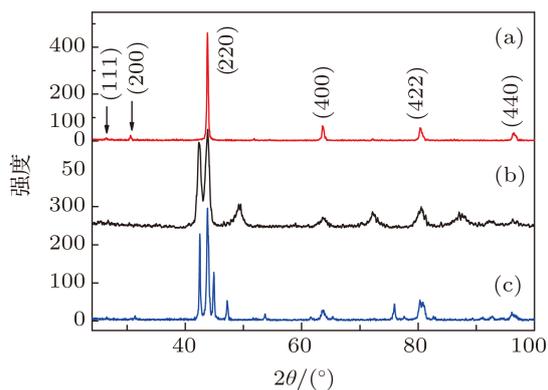


图2 XRD 样品成相分析结果 (a) Mn_2CoAl ; (b) $Mn_2Co_{1.24}Ga_{0.76}$; (c) $Mn_2CoCr_{0.32}Ga_{0.68}$

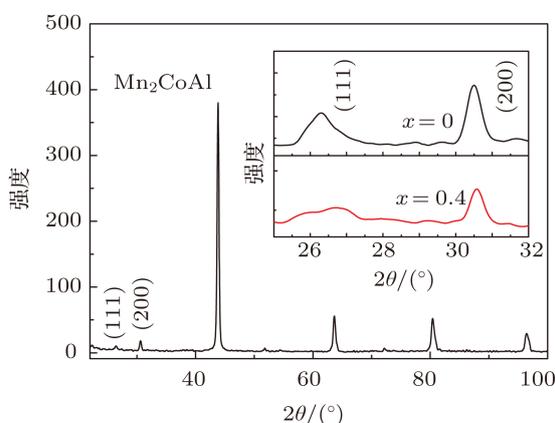


图3 Mn_2CoAl 的 XRD 图谱, 插图为 $Mn_2Co_{1+x}Al_{1-x}$ ($x = 0$ 和 0.40) 两个样品的 (111) 和 (200) 超晶格峰

分析图 3 插图中超晶格峰可以发现, 样品的 (111) 峰强度在掺杂过程中始终小于 (200) 峰. 而在 Hg_2CuTi 结构中, (111) 峰应该比 (200) 峰高 [20]. 计算模拟的结果指出, 一定程度的 $B2$ 型结构 [19], 也就是 B 位和 D 位原子混乱占位会导致 (200) 峰强度的相对提高. 因此, 我们认为这种 $B2$ 型结构应该在掺杂前后始终存在于 $Mn_2Co_{1+x}Al_{1-x}$ 系列样品中. 在其他主族元素为 Al 的 Heusler 合金中也经常观察到 $B2$ 结构的出现 [21,22]. 这可以归结为 Al(D) 的原子半径比较小, 易于与等效的 B 位上的原子产生混乱占位. 这种混乱并不影响 Al 在合金中与过渡族金属原子间的共价作用. $B2$ 结构仅在 B, D 位置之间发生原子混乱占位, 而并未改变 Al(D) 最近邻的原子种类和近邻关系 [19]. 在之后的讨论中我们将发现, 正是由于各原子间最近邻的关系不变, 在 $B2$ 型结构存在的情况下可以获得和完全有序占位同样的磁性变化趋势.

值得指出的是, 随着掺杂量进一步地增加, (200) 超晶格峰也逐渐减弱, 到 $x = 0.50$ 时完全消失. 说明随着主族元素的减少, 样品向着 $A2$ 型结构转变 [19]. 这是由于主族元素 Al 含量进一步减少时, $B2$ 有序已无法维持, 原子倾向在 bcc 格子中完全混乱占位 ($A2$). 不同于只在 B, D 位置的原子混乱, 这种 $A2$ 类型的完全混乱, 对磁性的影响却是很大的. 这进一步证明了 Al 的共价作用对金属间化合物的结构稳定是很重要的.

根据 XRD 的测量结果计算了样品的晶格常数. 图 4(a) 为不同元素掺杂样品中掺杂量与晶格常数的关系. 图 4(b) 是根据 WebElements 网站 [23] 提供的计算原子半径 (atomic radius (calculated)) 和经验共价半径 (covalent radius (empirical)) 数据. 我们发现, $Mn_2CoM_xAl_{1-x}$ 系列合金晶胞要比 $Mn_2CoM_xGa_{1-x}$ 系列的小, 并且同样 Co 掺杂时, Mn_2CoAl 取代系列斜率稍小于 Mn_2CoGa . 这是由于 Al 的半径小于 Ga 半径 (图 4(b) 中两种原子半径的数据对此是一致的). 这说明主族元素原子半径对晶胞尺度具有较大的影响.

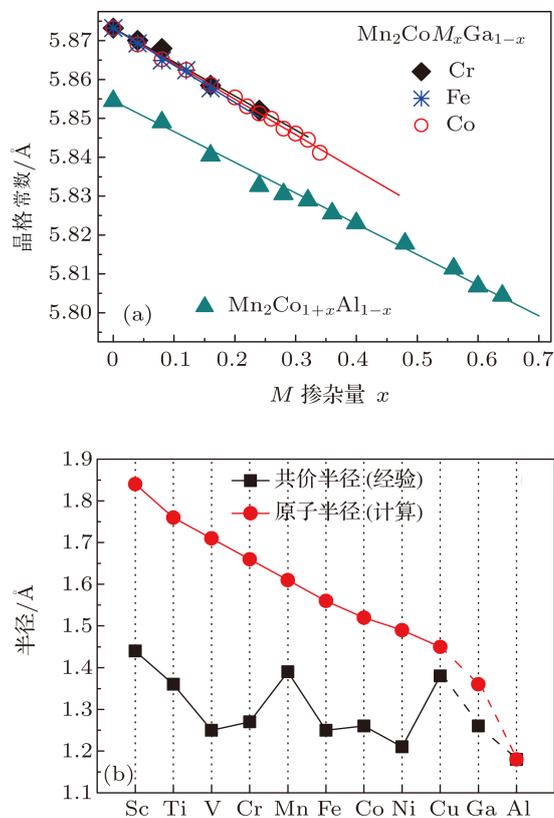


图4 $Mn_2CoM_xGa_{1-x}$ 和 $Mn_2CoM_xAl_{1-x}$ ($M = Cr, Fe$ 和 Co) 晶格常数随掺杂量的变化 (a) 和元素的原子半径和共价半径参数 (b)

而在 $\text{Mn}_2\text{CoM}_x\text{Ga}_{1-x}$ 系列中, 所掺杂的三种元素取代 Ga 都会引起晶胞收缩. 如果对比图 4(b) 中列出的原子共价半径, 似乎实验结果是勉强符合原子半径规律的. 但进一步考察图 4(a) 中 $\text{Mn}_2\text{Co}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ 中原子半径的变化规律, 则会发现, 随着 Co 含量的增加, 晶格常数变小的事实, 与两种原子半径的关系都不符合. 这是由于 Al 原子的半径, 无论在何种原子半径的关系中, 都比 Co 小, 用 Co 取代 Al, 晶格应该膨胀才是. 这个分析说明, 在 Heusler 合金中, 掺杂引起的晶格参数变化, 如果按照通常认为的那样仅仅用原子半径差别来解释过于简单. 很可能存在着与共价作用、磁结构、以及占位规则多因素有关的更复杂的关系. 图 4 中实验测量的晶格常数, 经线性拟合后用于第一性原理计算.

$\text{Mn}_2\text{CoM}_x\text{Ga}_{1-x}$ 系列样品的分子磁矩 (M_S) 随成分变化如图 5 所示. 图 5 显示, 掺杂后样品的磁性都有比较明显的提高. 插图为拟合实验结果所得每个掺杂原子带来的分子磁矩增量. Fe, Co 原子的加入为分子磁矩带来的增量分别达到 $5.46 \mu_B$ 和 $6.18 \mu_B$. 这个增量值远远大于掺入的 Fe, Co 原子本身所能提供的磁矩 [9,24,25]; 而每个 Cr 原子带来的 $3.65 \mu_B$ 磁矩增量, 也大于通常 Cr 原子在 Heusler 合金中一般所表现出的原子磁矩 [25,26].

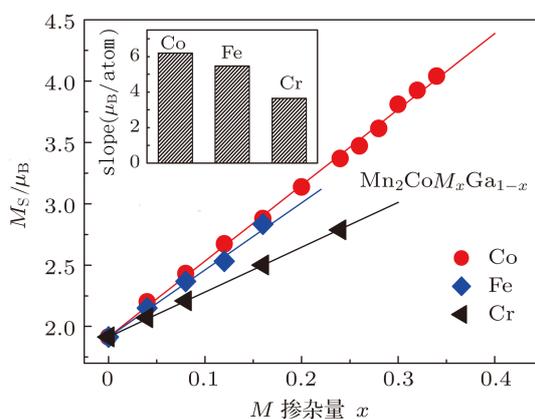


图 5 $\text{Mn}_2\text{CoM}_x\text{Ga}_{1-x}$ 分子磁矩的成分关系, 直线表示线性拟合的结果, 插图为不同元素取代时线性拟合计算出来的磁矩增量

我们采用第一性原理计算了各系列材料的分子磁矩, 以分析磁性结构和磁性提高的现象. 计算采用了实验测量的晶格常数. 实验测量的分子磁矩和计算得到的分子磁矩和各磁性原子的磁矩列于

表 1 中. 如表 1 所示, 正分的母合金 Mn_2CoGa 和 Mn_2CoAl 中, MnA 磁矩为反铁磁排列; MnB 和 CoC 磁矩为铁磁排列, 成为总磁矩的主要贡献者. MnA 的原子磁矩大小约为 $2.1 \mu_B$, 比 MnB 磁矩 ($3.2 \mu_B$) 小. 元素取代时, 由于 Co 价电子数大于 Mn, 优先占据了 A 位, 造成部分原本处于 A 位的 Mn 占据 Ga 空出来的 D 位. 计算结果显示, D 位上的 Mn (MnD) 磁矩值约为 $3.2 \mu_B$, 接近 MnB 磁矩, 比原 MnA 增大了大约 $1.1 \mu_B$, 并且由于其最近邻为具有强交换作用的 CoC, MnD 磁矩方向与 MnB, CoC 磁矩平行排列; 同时近邻 A 位的反铁磁 MnA 也加强 MnD 磁矩呈铁磁排列. 这样, 就在原来的亚铁磁基体中形成了局域的铁磁性结构: MnB-CoC-MnD. 由于占位规则和交换相互作用造成的反铁磁 MnA 变成铁磁 MnD, 再加上掺杂 Co 本身的磁矩, 是前述样品的磁矩出现大增量的原因. Fe 原子掺杂后形成的磁结构变化与之相同, 因此能获得 $5.46 \mu_B$ 的磁矩增量.

母合金中的磁结构 (MnA 磁矩小于 MnB 并且二者磁矩方向相反), 以及 Fe, Co 掺杂导致 Mn 原子从 A 位改变到 D 位, 进而造成分子磁矩增大, 这些物理现象都是共价作用和交换作用的共同作用结果. 主族元素 (GaD, AlD) 和过渡族金属之间通过 p-d 杂化而形成较强的共价键, 使得最近邻的磁性原子磁矩降低 [27]. 因此, 与 Ga 最近邻的 MnA 磁矩小于与其次近邻的 MnD(MnB) 磁矩. 母合金 Mn_2CoZ 中的 Co 具有很强的交换作用, 使得与 CoC 最近邻的 MnB 和 MnD 磁矩平行排列 [9,13].

根据占位规则, 掺杂的 Cr 原子本应直接占据它所取代的 Ga 空出来的 D 位, 并不出现上述 Mn 原子改变占位的现象. 从表 1 中的计算结果可以看到, CrD 原子在最近邻 CoC 和 MnA 的作用下磁矩方向与 CoC 平行, 对总磁矩起铁磁性贡献, 形成 MnB-CoC-CrD 的局域铁磁结构. 这样, 分子磁矩的增量理应源于 Cr 本身带来的磁矩, 约为 $2.1 \mu_B$. 但从实验测量结果可以计算出, 每个 Cr 加入带来了约 $3.65 \mu_B$ 的磁矩增量. 对于 Cr 元素的这种例外, 我们推测, 这是由于 Cr 原子在合金中不能严格遵守占位规则, 占据 A 位所造成的. 今后的工作将对这个问题进行系统的研究. 在 Heusler 合金 Fe_2CrGa 中, Cr 原子也出现了违背占位规则的行为 [28].

表 1 实验和计算分别所得分子磁矩 $M_{\text{exp}}(\mu_B/\text{f.u.})$, $M_{\text{cal}}(\mu_B/\text{f.u.})$; 各晶位 (A, B, C, D) 上原子磁矩 ($\mu_B/\text{f.u.}$)

化合物	M_{exp}	M_{cal}	MnA	MnB	CoC	MnD	MA
Mn ₂ CoGa	1.91	1.90	-2.07	3.23	0.84	—	—
Mn ₂ Co _{1.04} Ga _{0.96}	2.2	2.16	-2.08	3.22	0.86	3.28	1.14
Mn ₂ Co _{1.16} Ga _{0.84}	2.88	2.92	-2.14	3.18	0.94	3.2	1.18
Mn ₂ Co _{1.24} Ga _{0.76}	3.37	3.42	-2.17	3.15	0.99	3.16	1.21
Mn ₂ Co _{1.32} Ga _{0.68}	3.92	3.92	-2.24	3.12	1.04	3.13	1.23
Mn ₂ CoGa	1.91	1.90	-2.07	3.23	0.84	—	—
Mn ₂ CoFe _{0.04} Ga _{0.96}	2.2	2.11	-2.09	3.21	0.86	3.31	0.41
Mn ₂ CoFe _{0.08} Ga _{0.92}	2.41	2.33	-2.12	3.18	0.87	3.25	0.9
Mn ₂ CoFe _{0.12} Ga _{0.88}	2.58	2.55	-2.19	3.17	0.89	3.2	1.17
Mn ₂ CoFe _{0.16} Ga _{0.84}	2.88	2.78	-2.22	3.13	0.91	3.15	1.25
Mn ₂ CoGa	1.90	1.91	-2.07	3.23	0.84	—	—
Mn ₂ CoCr _{0.04} Ga _{0.96}	2.07	2.00	-2.08	3.22	0.86	2.10*	—
Mn ₂ CoCr _{0.08} Ga _{0.92}	2.21	2.09	-2.10	3.22	0.89	2.13*	—
Mn ₂ CoCr _{0.16} Ga _{0.84}	2.50	2.29	-2.13	3.21	0.94	2.18*	—
Mn ₂ CoCr _{0.24} Ga _{0.76}	2.79	2.50	-2.14	3.19	0.99	2.19*	—
Mn ₂ CoAl	1.97	1.98	-1.87	3.07	0.9	—	—
Mn ₂ Co _{1.08} Al _{0.92}	2.53	2.48	-1.89	3.07	0.92	3.24	1.08
Mn ₂ Co _{1.24} Al _{0.76}	3.44	3.44	-1.95	3.03	0.99	3.13	1.15
Mn ₂ Co _{1.32} Al _{0.68}	4.03	3.93	-2.03	3.03	1.03	3.11	1.18
Mn ₂ Co _{1.48} Al _{0.52}	5.04	4.89	-2.18	2.99	1.1	3.05	1.23

* 为 D 位的 Cr

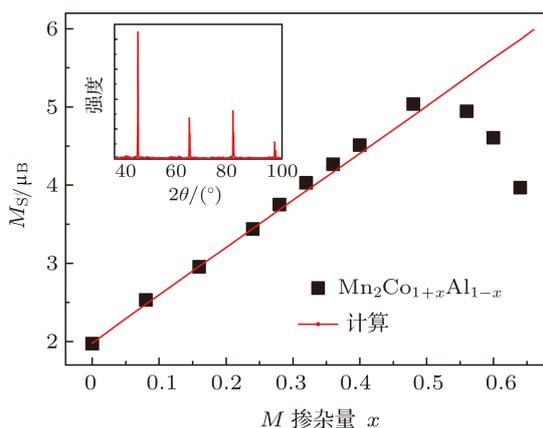


图 6 Mn₂Co_{1+x}Al_{1-x} 样品分子磁矩的成分关系, 插图为 $x = 0.60$ 样品的 XRD 结果

图 6 为 Mn₂Co_{1+x}Al_{1-x} 系列样品分子磁矩随 Co 含量增加的变化. 根据上述讨论, Z 原子为 Al 时, 样品始终存在着 B2 型结构. 但 B2 结构仅涉及 B 和 D 位的原子混乱, 并不影响上面提到的 MnB

和 MnD 与 CoC 的最近邻关系^[19]. 因此, MnB-CoC-MnD 局域铁磁结构仍然可以形成, 分子磁矩应该与 Hg₂CuTi 的完全有序占位的没有很大差别. 我们用第一性原理计算了 B2 和 Hg₂CuTi 两种有序结构的磁性, 结果证明分子磁矩和各原子磁矩是基本相同的. 但实验观察指出, 仅在 $0 \leq x \leq 0.48$ 的范围内, 测量的分子磁矩与计算结果是一致的. 如图 6 所示, 当 $x \geq 0.5$ 时, 实际的分子磁矩比计算值低, 且随着 Co 含量的进一步增加而下降加剧. 插图为 $x = 0.60$ 样品的 XRD 测量结果, 说明此时样品仍保持了较好的 bcc 结构, 分子磁矩的降低并非由于出现了杂相. 这说明, 在 Al 成分过少的情况下, 共价作用难以维持系统的 B2 有序结构, 出现了原子的进一步混乱 (A2 型). A2 结构将造成 CoC 和 MnD 原子的减少 (进而造成 MnB-CoC-MnD 局域铁磁结构份量的减少), 造成了体系分子磁矩的下降. 这种现象是前人工作中没有报道过的, 它进一步证明了主族元

素的共价作用对原子占位的重要性.

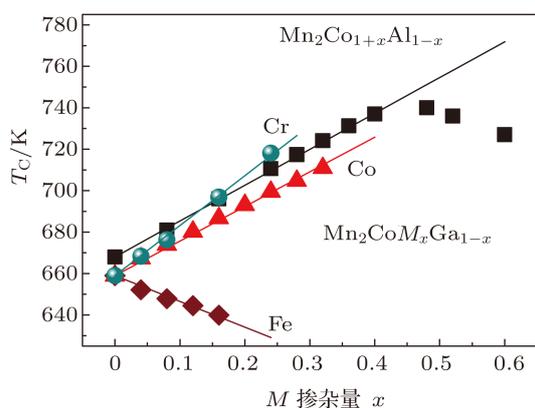


图7 $\text{Mn}_2\text{Co}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ (方块)和 $\text{Mn}_2\text{CoM}_x\text{Ga}_{1-x}$ ($M = \text{Cr}, \text{Fe}$ 和 Co) 掺杂样品的居里温度随成分的变化关系

图7为两个系列样品掺杂量与居里温度(T_C)的关系. 居里温度是系统交换作用强弱的反映. 从图7可以看到, Co, Cr的掺入都导致了 T_C 的上升, 而Fe的加入造成 T_C 下降的趋势. 根据图5和表1的结果, Fe, Co掺杂后形成了以CoC为核心的MnB-CoC-MnD局域铁磁结构. 这一结构形成的关键是CoC以及MnA的交换作用使MnB, MnD磁矩平行排列; 但同时, Fe和Co取代了A位的Mn, 破坏了原本非常稳定的MnA-MnB耦合, 因此Fe加入后虽然带来磁矩的快速上升, 却会使 T_C 下降. 掺杂元素为Co时, 占据A位的CoA同样与MnB, MnD为最近邻, 进一步增强了交换作用, 共同作用的结果导致掺杂Co的两个系列样品的 T_C 有所上升. 但是, 我们发现, 当Cr掺杂时 T_C 上升的速率大于Co元素掺杂. 这一特殊现象将留待今后进一步深入研究.

值得注意的是, 在 $\text{Mn}_2\text{Co}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ 系列样品中,

在 $x \geq 0.5$ 的高Co含量成分时, T_C 由上升转变为下降. 这与图6中 M_S 在此成分范围出现下降的现象是一致的. 这可以归结为, 在 $x \geq 0.5$ 的成分中, 由于Al含量过少, 样品中原子出现了A2型混乱. 这种原子有序度的降低, 破坏了原有的磁性原子的最近邻关系, 交换作用被减弱, 反映为虽然交换作用很强的Co成分在增加, 而 T_C 仍会出现下降.

4 结论

研究了共价作用和交换作用的共同影响下, $\text{Mn}_2\text{CoM}_x\text{Ga}_{1-x}$ 和 $\text{Mn}_2\text{CoM}_x\text{Al}_{1-x}$ ($M = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$)系列合金样品的结构和磁性. 遵循占位规则, Fe掺杂和以往Co掺杂的情形相同, 优先占据A晶位, 使因共价作用而磁矩较小的MnA变成磁矩较大的MnD, 并在CoC和MnA的交换作用影响下, 在原有的亚铁磁基体中形成MnB-CoC-MnD局域铁磁性结构, 带来远大于掺杂原子所能提供的分子磁矩增量. 实验发现Fe与Co掺杂虽然形成了同样的局域铁磁结构, 但 T_C 的变化截然不同. 从交换相互作用能的观点进行分析, 可以认为Co的加入使系统的交换作用有所增长; 而Fe掺杂引起的 T_C 降低说明了局域铁磁结构的形成将导致交换作用能的下降. 用Co掺杂的方法研究了 Mn_2CoGa 和 Mn_2CoAl 两个系列共价作用的差异, 发现后者掺杂容忍度更高, 原子有序范围更大. 但随着Al含量在替代过程中的减少, 磁测量发现了由B2有序到A2无序结构的变化. 这进一步证明了主族元素的共价作用对金属间化合物的结构稳定性的影响. 在Cr掺杂系列中观察到了Cr原子违背占位规则的迹象: 高达 $3.65 \mu_B$ 的分子磁矩增量和居里温度快速上升. 这也为今后的工作提出新的研究课题.

- [1] Kainuma R, Imano Y, Ito W, Sutou Y, Morito H, Okamoto S, Kitakami O, Oikawa K, Fujita A, Kanomata T, Ishida K 2006 *Nature* **439** 957
- [2] Kainuma R, Imano Y, Ito W, Morito H, Sutou Y, Oikawa K, Fujita A, Ishida K, Okamoto S, Kitakami O, Kanomata T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 192513
- [3] Yu S Y, Ma L, Liu G D, Liu Z H, Chen J L, Cao Z X, Wu G H, Zhang B, Zhang X X 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 242501
- [4] Planes A, Mañsa L, Moya X, Krenke T, Acet E M, Wassermann F 2007 *J. Magnetism and Magnetic Materials* **310** 2767
- [5] Offernes L, Ravindran P, Kjekshus A 2007 *J. Alloys and Compounds* **439** 37
- [6] de Groot R A, Mueller F M, Engen P G V, Buschow K H J 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 2024
- [7] Zhao J J, Qi X, Liu E K, Zhu W, Qian J F, Li G J, Wang W H, Wu G H 2001 *Acta Phys. Sin.* **60** 047108 (in Chinese) [赵晶晶, 祁欣, 刘恩克, 朱伟, 钱金凤, 李贵江, 王文洪, 吴光恒 2011 物理学报 **60** 047108]
- [8] 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** 014424
- [9] Ma L, Wang W H, Zhen C M, Hou D L, Tang X D, Liu E K, Wu G H 2011 *Phys. Rev. B* **84** 224404
- [10] Katayama H, Terakura K, Kanamori J 1979 *Solid State Commun.* **29** 431
- [11] Akai H 1992 *Hyperfine Interactions* **68** 3
- [12] Webster P J 1969 *Contemporary Physics* **10** 559

- [13] Le Dang K, Veillet P, Campbell I A 1978 *J. Phys. F: Metal Physics* **8** 1811
- [14] Burch T J, Litrenta T 1974 *Phys. Rev. Lett.* **33** 421
- [15] Graf T, Casper F, Winterlik J, Balke B, Fecher G H, Felser C 2009 *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie* **635** 976
- [16] Liu Z H, Liu H, Zhang X X, Zhang M, Dai X F, Hu H N, Chen J L, Wu G H 2004 *Phys. Lett. A* **329** 214
- [17] Feng Z Q, Luo H Z, Wang Y X, Li Y X, Zhu W, Wu G H, Meng F B 2010 *Phys. Status Solidi A* **207** 1481
- [18] Burch T J, Budnick J I, Niculescu V A, Raj K, Litrenta T 1981 *Phys. Rev. B* **24** 3866
- [19] Sabine W, Maria C M A, Jonder M, Vadim K, Sergio R T, Giovanna M, Gerhard H F, Claudia F 2007 *Journal of Physics D: Applied Physics* **40** 1524
- [20] Liu G D, Dai X F, Yu S Y, Zhu Z Y, Chen J L, Wu G H, Zhu H, Xiao J Q 2006 *Phys. Rev. B* **74** 054435
- [21] Ziebeck K R A, Webster P J 1974 *J. Phys. Chem. Solids* **35** 1
- [22] W P J 1971 *J. Phys. Chem. Solids* **32** 1221
- [23] in *WebElements* (<http://www.webelements.com/>)
- [24] Galanakis I, Dederichs P H, Papanikolaou N 2002 *Phys. Rev. B* **66** 174429
- [25] Luo H, Zhu Z, Liu G, Xu S, Wu G, Liu H, Qu J, Li Y 2008 *Physica B: Condensed Matter* **403** 200
- [26] Hongzhiet L 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 055010
- [27] Küler J, William A R, Sommers C B 1983 *Phys. Rev. B* **28** 1745
- [28] Zhu W, Liu E K, Zhang C Z, Qin Y B, Luo H Z, Wang W H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 027502 (in Chinese) [朱伟, 刘恩克, 张常在, 秦元斌, 罗鸿志, 王文洪 2012 物理学报 **61** 027502]

Local ferromagnetic structure in Heusler alloy Mn_2CoGa and Mn_2CoAl doped by Cr, Fe and Co*

Zhang Yu-Jie¹⁾ Li Gui-Jiang¹⁾ Liu En-Ke¹⁾ Chen Jing-Lan¹⁾ Wang Wen-Hong¹⁾
Wu Guang-Heng^{1)†} Hu Jun-Xiong²⁾

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

2) (College of Physics and Electronic Engineering, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China)

(Received 14 August 2012; revised manuscript received 2 November 2012)

Abstract

The crystal structures and magnetic properties of $\text{Mn}_2\text{CoM}_x\text{Ga}_{1-x}$ and $\text{Mn}_2\text{CoM}_x\text{Al}_{1-x}$ ($M = \text{Cr, Fe, Co}$) alloys are investigated through experiment and calculation. Due to the covalent effect, the doped Fe and Co atoms preferentially occupy the A sites. It causes that some MnA ($-2.1 \mu_B$) atoms become MnD ($3.2 \mu_B$) and a local ferromagnetic structure of MnB-CoC-MnD is generated in the ferrimagnetic matrix, showing that an increment of molecular moment is as high as $6.18 \mu_B$. The achievement of the ferromagnetic structure consumes the exchange interaction energy, consequently, reducing the T_C in Fe doping alloys. It is found that the toleration for doping Co in Mn_2CoAl reaches up to $x = 0.64$, much more than that in Mn_2CoGa ($x = 0.36$), and the change from ordered B2 to A2 structures along with the decrease of Al content. These observations reveal the importance of the covalent effect in these intermetallic compounds. The Cr doping shows an abnormal increment of molecular moment of $3.65 \mu_B$ and increases the T_C rapidly, which implies that Cr atoms may take an atomic configuration thereby disobeying to the occupation rule.

Keywords: hesuler alloy, atomic order, ferromagnetic structure, exchange interaction energy

PACS: 75.20.En, 75.30.Hx, 75.50.Gg

DOI: 10.7498/aps.62.037501

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51031004, 11174352).

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