

## Magnetische Messungen an *Heusler*-Phasen $\text{Co}_2\text{XY}$

$X = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Cr, Mn}$  und  $\text{Fe}$ ;  $Y = \text{Al, Ga, Si, Ge}$  und  $\text{Sn}$

Von

**Rudolf Sobczak**

Institut für physikalische Chemie, Universität Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 11. März 1976)

### *Magnetic Measurements on Heusler Alloys $\text{Co}_2\text{XY}$*

$X = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Cr, Mn}$  and  $\text{Fe}$ ;  $Y = \text{Al, Ga, Si, Ge}$  and  $\text{Sn}$

In addition to measurements within the ferromagnetic region, already mentioned in literature, the paramagnetic region has also been investigated. Furthermore the substitution of manganese by chromium, and titanium by vanadium in various *Heusler* alloys has been studied. The magnetic interactions will be discussed.

### Einleitung

Im Anschluß von magnetische Messungen an Siliciden und Germaniden vom  $\text{BiF}_3$ -Typ<sup>1</sup> wurden die Untersuchungen auf die strukturell eng verwandten *Heusler*phasen ausgedehnt. Über *Heusler*phasen liegen zahlreiche Daten in der Literatur vor, jedoch fast keine Angaben über paramagnetische Momente. Daneben richtete sich das Augenmerk auf die Substitution von Mn durch Cr und von Ti durch V. Bei den Siliciden und Germaniden wurde ferner der Austausch von Mn durch Co geprüft.

### Probenherstellung und experimentelle Technik

Mischungen der pulverförmigen Ausgangssubstanzen wurden gepreßt, in evakuierten Quarzröhrchen 100 Stdn. bei 800 °C geglüht und in Eiswasser abgeschreckt. Sämtliche so hergestellte Proben wurden durch Pulveraufnahmen identifiziert.

Für die magnetischen Messungen im ferromagnetischen und paramagnetischen Bereich zwischen 80 und 1270 K stand eine bereits beschriebene Pendelwaage zur Verfügung<sup>2</sup>. Die Suszeptibilität im ferromagnetischen Bereich unterhalb Raumtemp. wurde mit Hilfe der Verdünnungsmethode gemessen ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zumischung). Für die Messungen im paramagnetischen Bereich wurden die Proben in evakuierte Quarzampullen eingeschmolzen.

Tabelle 1

Heuster-Phase	Gitterparameter, Å	Curiepunkt, K	$\mu_{\text{ferro}}/\text{Formeleinh.} (\mu\text{g})$ od. im Falle X $\neq$ Mn/Co	$\mu_{\text{para}}/\text{Formel} (\mu\text{B})$
$\text{Co}_2\text{MnSi}$	5,654 <sup>3</sup>	985 <sup>3</sup>	5,07 <sup>3</sup>	—
$\text{Co}_2\text{Mn}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{Si}$	5,66*	980*	4,76*	2,9*
$\text{Co}_{1,8}\text{Mn}_{1,2}\text{Si}$	5,66*	900*	3,90*	3,3*
$\text{Co}_2\text{Mn}_{0,8}\text{Si}$	5,66*	900*	—	—
$\text{Co}_2\text{TiSi}$	5,74 <sup>4</sup>	375 <sup>4</sup>	0,4 <sup>4</sup>	—
$\text{Co}_2\text{FeGe}$	5,72 <sup>1</sup>	960 <sup>1</sup>	1,45/Fe <sup>1</sup>	2,0/Fe <sup>1</sup>
$\text{Co}_2\text{Mn}_2\text{Ge}$	5,743 <sup>3</sup>	905 <sup>3</sup>	5,11 <sup>3</sup>	3,6*
$\text{Co}_2\text{Mn}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{Ge}$	5,750*	850*	4,66*	3,0*
$\text{Co}_2\text{Mn}_{0,8}\text{Ge}$	5,760*	780*	3,90*	4,2*
$\text{Co}_{1,8}\text{Mn}_{1,2}\text{Ge}$	5,745*	840*	—	3,7*
$\text{Co}_2\text{TiGe}$	5,831 <sup>4</sup>	386 <sup>4</sup>	1,03 <sup>4</sup>	—
$\text{Co}_2\text{Mn}_2\text{Sn}$	6,007	8297	5,987	—
$\text{Co}_2\text{Mn}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{Sn}$	6,01*	685*	5,26*	4,60*
$\text{Co}_2\text{Mn}_{0,6}\text{Cr}_{0,4}\text{Sn}$	6,01*	650*	4,30*	4,20*
$\text{Co}_2\text{TiSn}$	6,073 <sup>4</sup>	359 <sup>4</sup>	3,40*	3,50*
$\text{Co}_2\text{TiSn}$	6,06 <sup>6</sup>	375 <sup>6</sup>	1,03 <sup>4</sup>	—
$\text{Co}_2\text{NbSn}$	6,153 <sup>5</sup>	119 <sup>5</sup>	0,957	2,3 <sup>6</sup>
$\text{Co}_2\text{ZrSn}$	6,249 <sup>5</sup>	444 <sup>5</sup>	0,26 <sup>5</sup>	—
$\text{Co}_2\text{HfSn}$	6,218 <sup>5</sup>	394 <sup>5</sup>	0,80 <sup>5</sup>	—
		400*	0,80 <sup>5</sup>	—
			1,00*	3,0*

\* Vorliegende Arbeit.

## Experimentelle Daten

Die Meßdaten sind zusammen mit den Literaturwerten, soweit solche vorhanden, in Tab. 1 zusammengefaßt.

Bei den untersuchten Mischphasen  $\text{Co}_2(\text{Mn}, \text{Cr})Y$  war bei den gewählten Herstellungsbedingungen ein Austausch Mn/Cr bis 40 At% Cr möglich. In den Mischphasen  $\text{Co}_2(\text{Mn}, \text{Cr})Y$  ( $Y = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) fallen Curiepunkte, paramagnetische und ferromagnetische Momente bei Substitution Mn/Cr ab. Dies gilt auch für  $\text{Co}_2(\text{Mn}, \text{Cr})\text{Si}$ , lediglich  $\mu_{\text{para}}$  steigt an.

Ähnlich fallen im System  $\text{Co}_2(\text{Ti}, \text{V})\text{Sn}$  diese Werte mit dem Ti/V-Austausch bis 20 At% ab.

Bei einigen Proben wurde ferner die Substitution Mn/Co verfolgt. Sowohl bei  $(\text{Co}, \text{Mn})_3\text{Si}$  als auch bei  $(\text{Co}, \text{Mn})_3\text{Ge}$  ergab eine Vergrößerung des Mn-Gehaltes praktisch keine Änderung der Curiepunkte, eine Verminderung hingegen eine erhebliche Senkung (z. B.  $\text{Co}_2\text{MnGe}$ :  $T_C = 850 \text{ K}$ ;  $\text{Co}_{2,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ge}$ :  $T_C = 570 \text{ K}$ ). Sämtliche Meßwerte stimmen gut mit den Literaturangaben überein, sofern solche bekannt waren.

## Diskussion

 $\text{Co}_2\text{MnSi}$  und  $\text{Co}_2(\text{Mn}, \text{Cr})\text{Si}$ 

Im Heuslertyp gibt es doppelt soviele Tetraederplätze wie Oktaederplätze, die Si-Atome sind von 8 Co-Atomen umgeben (Abb. 1). Die vier  $\text{sp}^3$ -Hybride von Si sind daher zwischen zwei Positionen drehbar. Die

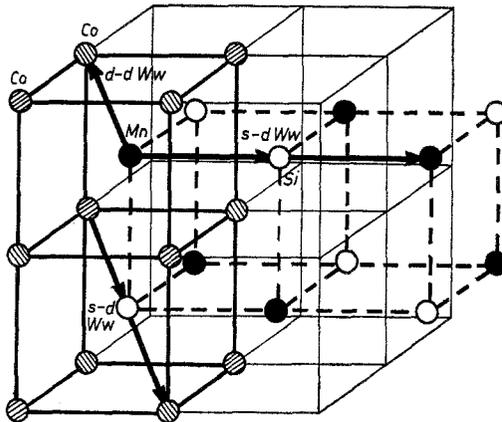


Abb. 1. Struktur und Wechselw. bei  $\text{Co}_2\text{MnSi}$

kovalenten Bindungen zwischen Co und Si bewirken offensichtlich eine Verkleinerung des Moments von Co gegenüber dem reinen Metall. Das Moment des oktaedrisch von Si-Atomen umgebenen Mn-Atoms wird dagegen nur geringfügig beeinflusst. Webster<sup>3</sup> findet mit Neutronen-

beugung für Mn  $3,57 \mu_B$  und für Co  $0,75 \mu_B$ . Mangan liegt demnach ungefähr als  $Mn^{3+}$  vor. Das ergibt, da Mn oktaedrisch von Si-Atomen umgeben ist, mit „high spin“-Anordnung etwa das gemessene ferromagnetische Moment. Das paramagnetische Moment ist allerdings niedriger ( $2,9 \mu_B$ ), kann aber mit demselben Termschema und „low spin“-Anordnung erklärt werden. Im paramagnetischen Zustand ist der Gitterparameter etwas kleiner als im ferromagnetischen<sup>7</sup>, was zu einer größeren Aufspaltung zwischen den  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Termgruppen führt. Das erklärt auch das abweichende Verhalten beim Mn/Cr-Austausch in diesem System.  $Cr^{3+}$  kann alle drei Spins parallel einbauen, während bei Mn das vierte d-Elektron wegen der zu großen Aufspaltung antiparallel eingebaut wird, was zu einer Verminderung des Gesamtmoments führt. Es berechnet sich für  $Co_2Mn_{0,8}Cr_{0,2}Si$  mit der Annahme Mn :  $2,9 \mu_B$  und Cr :  $3,88 \mu_B$  das mittlere Moment  $\mu_{para}(Mn, Cr) = 3,1 \mu_B$ ; gemessen wird  $3,3 \mu_B$ . Da der Unterschied zwischen den am Mn-Atom angenommenen 4 Spins und dem gemessenen Wert ( $4,76 \mu_B$ ) gering ist (außerdem trägt auch Co ein Moment), dürfte hier ein Modell mit lokalisierten Momenten vorliegen.

#### $Co_2(Mn, Cr)Ge$

Da der Gitterparameter an sich größer ist als bei  $Co_2MnSi$ , kommt es sicher auch zu geringeren Aufspaltungen der beiden Termgruppen. Die Änderung des Gitterparameters beim Übergang vom paramagnetischen zum ferromagnetischen Zustand ist dagegen kleiner<sup>7</sup>. Austausch Mn/Cr führt zu keinem Unterschied zwischen paramagnetischem und ferromagnetischem Moment. Berechnet man aus dem paramagnetischen Moment  $\mu_{para} = 2\sqrt{S(S+1)}$  das ferromagnetische Moment ( $2S$ ) so ergibt sich für  $Co_2MnGe$   $2,7 \mu_B$ . Zur Erklärung der großen Abweichung vom gemessenen Moment ( $4,66 \mu_B$ ) muß die Polarisierung von Leitungselektronen durch lokalisierte Momente herangezogen werden.

#### $Co_2(Mn, Cr)Sn$

Bei gleichen geometrischen Verhältnissen wie oben gehen mit dem stärker werdenden Metallcharakter größere Momente/Formeleinheit einher. Wie im vorhergehenden Fall wird durch den Mn/Cr-Austausch das Gesamtmoment erniedrigt. Die Aufspaltung zwischen den  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Termgruppen ist sicher noch kleiner, das Verhalten im paramagnetischen und ferromagnetischen Zustand ist einsinnig. Berechnung des ferromagnetischen aus dem paramagnetischen Moment führt auf  $3,7 \mu_B$ . Der Unterschied zum gemessenen Moment ( $5,26 \mu_B$ ) kann wie oben erklärt werden.

$\text{Co}_2(\text{Ti}, \text{V})\text{Sn}$ 

Paramagnetisches und ferromagnetisches Moment ändert sich mit dem Ti/V-Austausch praktisch nicht ( $\mu_{\text{para}} 2,37 \mu_{\text{B}}$  und  $2,3 \mu_{\text{B}}$ ). Das ist bemerkenswert, weil man wegen der Zunahme der Zahl der Außen-elektronen eher eine Vergrößerung erwarten sollte. Eine Berechnung der ferromagnetischen Momente aus den paramagnetischen liefert nur

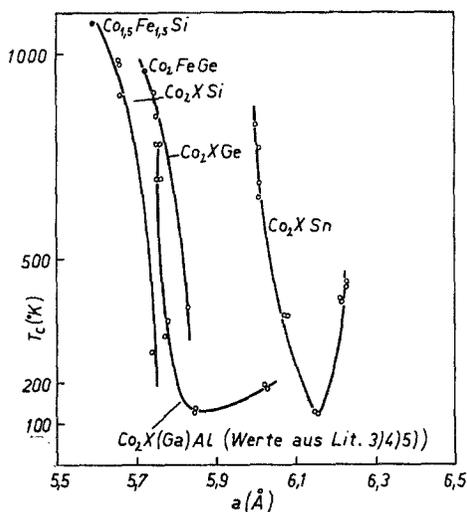


Abb. 2

geringe Unterschiede gegenüber den gemessenen. Die beim Co-Atom lokalisierten Momente werden also einfach parallel ausgerichtet, ohne daß eine zusätzliche Polarisierung von Leitungselektronen stattfindet.

 $\text{Co}_2\text{NbSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{ZrSn}$  und  $\text{Co}_2\text{HfSn}$ 

Auch hier liefert wegen der annähernden Gleichheit der aus dem paramagnetischen und ferromagnetischen Moment berechneten Spin-Werte die Polarisierung von Leitungselektronen keinen wesentlichen Beitrag.

*Folgerungen aus dem magnetischen Verhalten der Heuslerphasen  $\text{Co}_2\text{XY}$* 

Trägt man die Curiepunkte der hier behandelten Co-haltigen Heuslerphasen gegen Gitterparameter auf und ordnet nach Hauptgruppen-elementen, so erhält man Kurvenzüge mit jeweils ausgeprägten Minima (Al, Ga und Sn). Die Al- und Ga-haltigen Phasen fallen dabei praktisch zusammen. Bei Si- und Ge-haltigen Phasen zeichnet sich zumindest

teilweise ein solches Verhalten ab, allerdings konnte kein Minimum gefunden werden (Abb. 2). Das mag daran liegen, daß Legierungen  $\text{Co}_2\text{XSi}$  und  $\text{Co}_2\text{XGe}$  mit größeren Gitterparametern offenbar bis jetzt nicht existieren. Versuche, derartige Phasen herzustellen (z. B. Substitution Al/Si in  $\text{Co}_2\text{XAl}$  und Sn/Ge in  $\text{Co}_2\text{XSn}$ ) waren erfolglos.

Eine Analyse der Kurven zeigt, daß die stärkste Wechselwirkung (Ww.) bei den Legierungen  $\text{Co}_2\text{MnY}$  ( $Y = \text{Al, Ga, Si, Ge}$  und Sn) zu finden ist. Auch die erste von Heusler entdeckte Legierung,  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , enthält ja Mn. Die gegenüber  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  ( $T_C = 630 \text{ K}$ ) noch stärkeren Ww. der Co-haltigen Heuslerphasen könnten auf die Summe einer indirekten Ww. der Mn-Atome über die Hauptgruppenelemente (Abstand  $a \geq 5,6 \text{ \AA}$ ), wie auch bei  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , und einer zusätzlichen direkten Ww. zwischen Mn und Co-Atomen (Abstand  $\frac{a}{4}\sqrt{3} \geq 2,4 \text{ \AA}$ ) zurückzuführen sein (Abb. 1). Direkte Ww. zwischen den Mn-Atomen spielt wegen der großen Abstände ( $\frac{a}{2}\sqrt{2} \geq 4 \text{ \AA}$ ) keine Rolle. Auch direkte Ww. zwischen den Co-Atomen wie in reinem Co sollte wegen der größeren Abstände ( $\frac{a}{2} \geq 2,8 \text{ \AA}$  gegenüber  $2,5 \text{ \AA}$  in reinem Co) unbedeutend sein. Die indirekte Ww. kann als eine s-d-Ww. (RKKY) aufgefaßt werden. Das starke lokalisierte Moment der Mn-Atome ist dabei für die entsprechende Polarisierung der Leitungselektronen verantwortlich. Wird Mn durch andere Übergangsmetalle mit kleinerem Moment ersetzt, so wird die Ww. stark geschwächt. So bewirkt geringfügiger Austausch von Mangan durch Cr ( $\text{Cr}^{3+}$ ) oder Co ( $\text{Co}^{2+}$ ), der den Gitterparameter kaum ändert, durch Verkleinerung des polarisierenden Moments eine starke Schwächung der Ww. Im Gegensatz dazu wird durch vollständigen Ersatz von Fe an Stelle von Mn durch die Vergrößerung des Moments um etwa  $1 \mu_B$  die Ww. beträchtlich verstärkt ( $\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{Si}$ :  $T_C = 1080 \text{ K}$ ). Das eben gefundene Minimum könnte mit einem ebensolchen in den oszillierenden RKKY-Funktionen zusammenhängen. Der nach dem Minimum folgende Anstieg der Curiepunkte ließe sich auch mittels einer stärker werdenden indirekten Ww. der Co-Atome über die Hauptgruppenelemente deuten. Da in die RKKY-Funktion der Wellenvektor der Fermikugel der Leitungselektronen wesentlich eingeht<sup>8</sup>, könnte die Verschiebung der Minima mit dem Metallcharakter in Verbindung gebracht werden.

### Literatur

- <sup>1</sup> R. Sobczak, *Mh. Chem.* **106**, 1389 (1975).
- <sup>2</sup> R. Sobczak und H. Bittner, *Rev. Chim. Miner.* **1969**, 983.
- <sup>3</sup> P. J. Webster, *Contemp. Phys.* **10**, 559 (1969).

- <sup>4</sup> *P. J. Webster* und *K. R. A. Ziebeck*, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 1647 (1973).  
<sup>5</sup> *K. R. A. Ziebeck* und *P. J. Webster*, *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 1 (1974).  
<sup>6</sup> *Y. Fujita* und *K. Endo*, *J. Phys. Chem. Solids* **33**, 1443 (1972).  
<sup>7</sup> *H. Kudielka*, *Arch. Eisenhw.* **37**, 759 (1966).  
<sup>8</sup> *N. Kumar* und *K. P. Sinha*, *Indian J. Phys.* **40** (2), 62 (1966).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. R. Sobczak*

*Institut für physikalische Chemie*

*Universität Wien*

*Währinger Straße 42*

*A-1090 Wien*

*Österreich*