

**Magnetische Messungen im Nahordnungsbereich  
von Heusler-Phasen  $(\text{Co}, T)_2XY$**

( $T = \text{Ni}, \text{Fe}$ ;  $Y = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  und  $X = \text{Mn}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ )

**Rudolf Sobczak**

Institut für physikalische Chemie, Universität Wien,  
A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 22. August 1978. Angenommen 11. Oktober 1978)

*Magnetic Measurements in the Short Range Order Region of Heusler Alloys  
( $\text{Co}, T)_2XY$  ( $T = \text{Ni}, \text{Fe}$ ;  $Y = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  and  $X = \text{Mn}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ )*

Magnetic measurements on Heusler alloys  $(\text{Co}, T)_2XY$  (field and temperature dependence) are performed around the Curie points (temperature range:  $T_C - 50$  to  $T_C + 50$ ). A method otherwise used to get rid of ferromagnetic impurities only ( $\chi_g$  versus  $\frac{1}{H}$  plot) is applied to pure ferromagnets and yields completely new  $\chi_g$  (extrap.) versus  $T$  curves with a maximum  $T_{max} > T_C$ . The method was applied to pure gadolinium first which has a Curie point within the accessible region of the susceptibility measuring device.

(*Keywords: Heusler alloys; Magnetic data; Short range order*)

**Einleitung**

Da sehr viele Stoffe, insbesondere solche mit metallischen Komponenten, ferromagnetische Verunreinigungen enthalten, ist ein  $\chi_g$  gegen  $\frac{1}{H}$ -Diagramm eine sehr häufig angewandte Methode um graphisch (oder auch rechnerisch) diesen ferromagnetischen Anteil an der Gesamtsuszeptibilität zu eliminieren. Folgende Beziehung liegt dieser Methode zugrunde:

$$\chi_{\text{gesamt}} = \chi_{\text{para}}(\text{dia}) + \chi_{\text{ferro}} \left( \chi_{\text{ferro}} = \frac{M_s}{H} \right)$$

Es wird dabei angenommen, daß  $M_s$  ab einer gewissen Sättigungsfeldstärke (meist  $> 5000$  Oe) mit steigendem Magnetfeld nicht weiter anwächst. Mißt man dann die Suszeptibilität bei mindestens zwei

Feldstärken oberhalb des Sättigungsfeldes, so ergibt sich eine Gerade, deren Schnittpunkt mit der  $\chi_g$ -Achse die rein para(dia)magnetische Suszeptibilität liefert, da  $\lim_{H \rightarrow \infty} \frac{M_s}{H} = 0$ .

Bei einem Ferromagneten sollte man deshalb erwarten, daß obige Gerade im  $\chi_g - \frac{1}{H}$ -Diagramm durch den Ursprung geht [abgesehen von  $\chi_{para(dia)}$ , die aber gegen den Ferromagnetismus vernachlässigbar klein ist]. Frühere Versuche in dieser Richtung scheiterten an der nicht

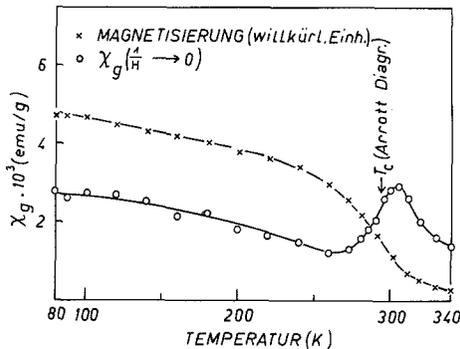


Abb. 1

ausreichenden Genauigkeit der zur Verfügung stehenden magnetischen Waage<sup>1</sup>. Die Suszeptibilitäten von Ferromagneten sind um einige Größenordnungen stärker als die von Paramagneten. Die Geraden im

$\chi_g - \frac{1}{H}$ -Diagramm werden dann sehr steil und ergeben schleifende

Schnitte mit der  $\chi_g$ -Achse. Die so erhaltenen  $\chi_g$  (extrap.) Werte sind nur dann brauchbar, wenn sehr genaue Meßwerte vorliegen. Durch eine Weiterentwicklung des ursprünglichen Laborgerätes<sup>1</sup> war es möglich diesen Anforderungen zu genügen (SUS 10)\*. Das verwendete Pendelprinzip erwies sich dabei als äußerst vorteilhaft, da es Stabilität mit hoher Genauigkeit verbindet. Die an sich große Genauigkeit von magnetischen Waagen, die Mikrowaagen zur magnetischen Messung benutzen, kann nicht ausgenutzt werden, da schon kleinste ferromagnetische Proben zu einem Kleben derselben an den Polschuhen führen.

Da Nickel mit  $T_c = 369^\circ\text{C}$  bereits oberhalb des von SUS 10 erfaßten Temperaturbereichs ( $300^\circ\text{C}$ ) liegt, wurde Gadolinium (Gd filings,

\* Suszeptibilitätsmeßgerät SUS 10 der Anton Paar KG, Graz, Österreich.

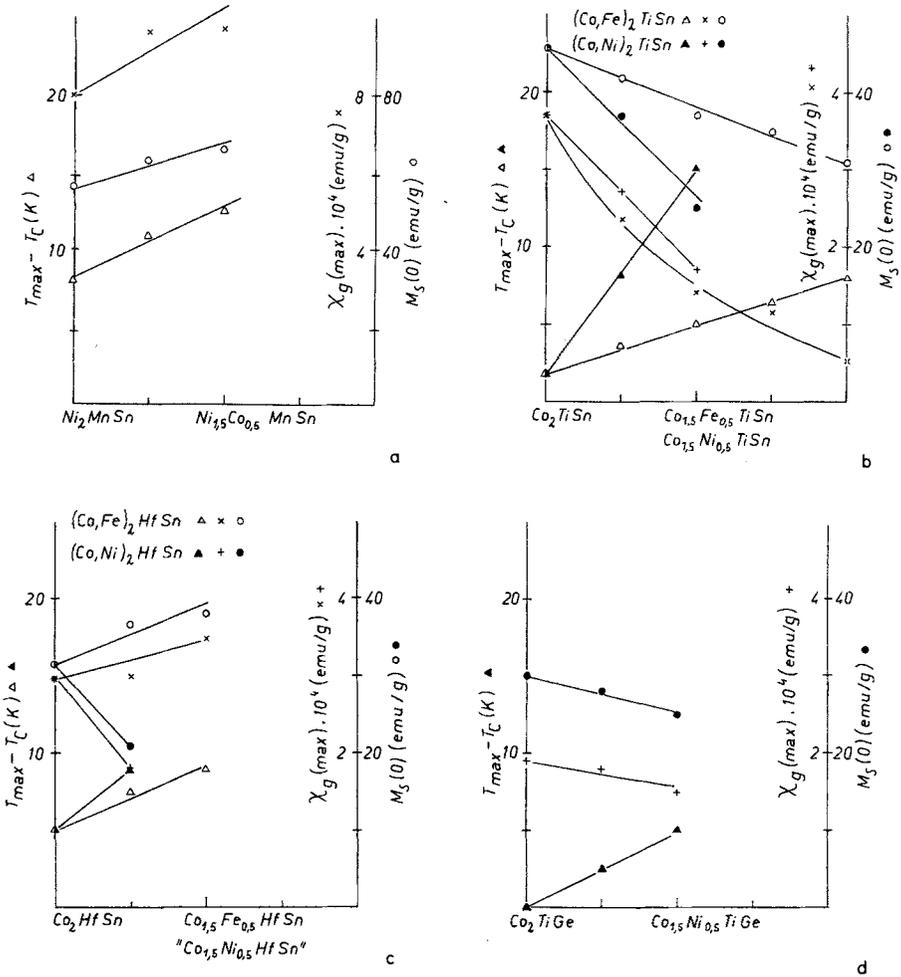


Abb. 2 a—d

Ventron GmbH., Karlsruhe BRD, m3N) mit  $T_C = 293$  K als Testsub-  
 stanz gewählt. Die Messungen wurden bei Feldstärken zwischen 7390  
 und 11250 Oe durchgeführt. Mit Hilfe eines programmierbaren Tisch-  
 rechners (HP 59) wurden über eine Ausgleichsgerade die  $\chi_g$  (extrap.)  
 Werte bestimmt. Zur genauen Ermittlung von  $T_C$  wurden Arrott  
 Diagramme ( $M_S^2$  gegen  $\frac{1}{\chi_g}$ ) herangezogen. Die Übereinstimmung mit  
 den Literaturwerten war ausgezeichnet<sup>2,3</sup>. Es stellt sich heraus, daß der

Paramagnetismus von Gadolinium nicht nur ein Maximum oberhalb  $T_C$  aufweist, sondern bei etwa 250°K auch noch ein Minimum hat und jedenfalls sehr große, feldunabhängige (paramagnetische) Suszeptibilitäten auch noch unterhalb  $T_C$  aufweist (Abb. 1).

### Probenherstellung und experimentelle Daten

Die Beschreibung der Probenherstellung befindet sich in einer früheren Arbeit<sup>4</sup>. Hier wurde der Großteil der bereits hergestellten Heuslerlegierungen<sup>4,5,6</sup>, soweit  $T_C < 300^\circ\text{C}$  war, mit der viel genaueren magnetischen Waage

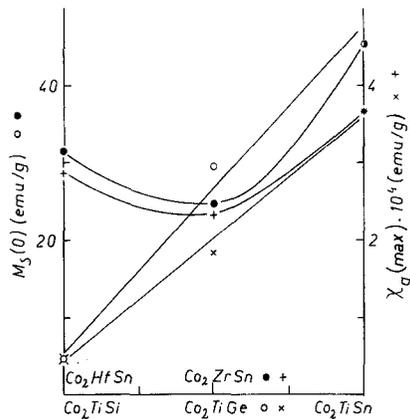


Abb. 3

SUS 10 rund um  $T_C$  in Abhängigkeit von Feld und Temperatur neuerlich vermessen.

Im System  $(\text{Ni},\text{Co})_2\text{MnSn}$  wachsen  $\chi_g(\text{max})$ ,  $M_S(0)$  und  $T_{\text{max}} - T_C$  mit steigendem Ni/Co-Austausch an (Abb. 2a).

Im System  $(\text{Co},\text{Fe})_2\text{TiSn}$  fallen  $\chi_g(\text{max})$  und  $M_S(0)$  ab,  $T_{\text{max}} - T_C$  steigt mit zunehmendem Co/Fe-Austausch an. Dasselbe gilt für die Phasen  $(\text{Co},\text{Ni})_2\text{TiSn}$  für den Co/Ni-Ersatz (Abb. 2b).

Im System  $(\text{Co},\text{Fe})\text{HfSn}$  steigen  $\chi_g(\text{max})$  und  $M_S(0)$  und  $T_{\text{max}} - T_C$  mit dem Co/Fe-Austausch an, dies ist auch für den Co/Ni-Einbau in  $(\text{Co},\text{Ni})_2\text{HfSn}$  der Fall, während  $\chi_g(\text{max})$  und  $M_S(0)$  kleiner werden (Abb. 2c).

Schließlich fallen  $\chi_g(\text{max})$  und  $M_S(0)$  im System  $(\text{Co},\text{Ni})_2\text{TiGe}$  schwach ab und  $T_{\text{max}} - T_C$  steigt an (Abb. 2d):

Eine Gemeinsamkeit aller obigen Systeme ist das Ansteigen von  $T_{\text{max}} - T_C$  mit jeder Art von Austausch. Zu bemerken ist, daß in den Systemen  $(\text{Co},\text{Fe})_2\text{ZrSn}$  und  $(\text{Co},\text{Ni})_2\text{ZrSn}$  manchmal  $T_{\text{max}} < T_C$  ist. Da bereits  $\text{Co}_2\text{ZrSn}$  (siehe weiter unten) abweichendes Verhalten zeigt, wurden diese Systeme nicht in die obigen Diagramme aufgenommen.

Eine weitere Gemeinsamkeit aller Systeme ist das parallele Verhalten von  $\chi_g(\text{max})$  und  $M_S(0)$ ; entweder wachsen beide oder beide fallen ab. Diese Parallelität wird zusätzlich in den Reihen der Randphasen  $(\text{Co}_2\text{TiSn}, \text{Co}_2\text{ZrSn},$

$\text{Co}_2\text{HfSn}$  und  $\text{Co}_2\text{TiSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{TiGe}$ ,  $\text{Co}_2\text{TiSn}$ ) erkennbar. In der Abfolge  $\text{Co}_2\text{XSn}$  ( $X = \text{Ti, Zr, Hf}$ ) liegt ein unerwartetes Minimum bei  $\text{Co}_2\text{ZrSn}$  (Abb. 3).

Die auf  $M_S(0)$  und  $T_C$  normierten Magnetisierungskurven von  $\text{Co}_2\text{TiY}$  ( $Y = \text{Si, Ge, Sn}$ ) werden von  $\text{Co}_2\text{TiGe}$  deutlich flacher (Abb. 4a).

Die normierten Magnetisierungskurven der Reihe  $\text{Co}_2\text{XSn}$  ergeben für  $\text{Co}_2\text{ZrSn}$  neuerlich ein abweichendes Bild (Kreuze in Abb. 4b).

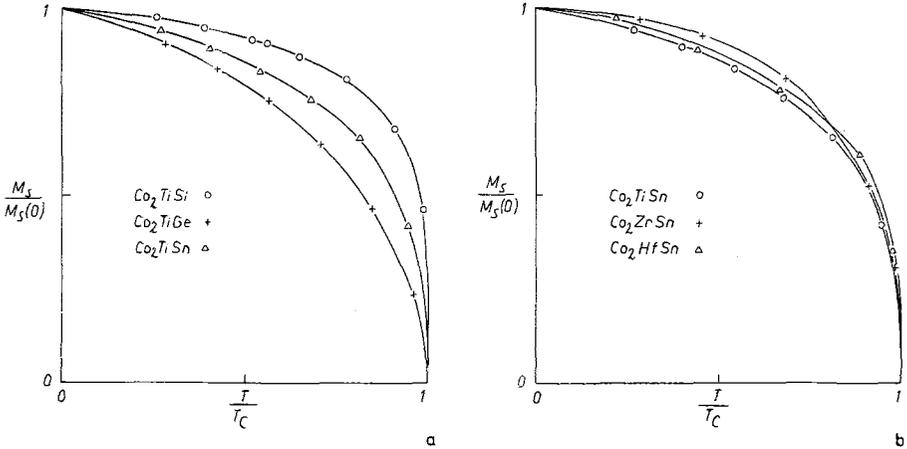


Abb. 4 a, b

### Diskussion

Die mit Hilfe der  $\chi_g$  gegen  $\frac{1}{H}$ -Extrapolation gewonnene  $\chi_g$  (extr.) gegen  $T$ -Kurve liefert zwei neue Kenngrößen  $T_{max}$  und  $\chi_g(\text{max})$ .  $T_{max}$  könnte dabei in folgender Weise mit dem Verlauf des Nahordnungsparameters in Zusammenhang gebracht werden. Da oberhalb von  $T_C$  nicht sofort jede magnetische Ordnung (Nahordnung) verschwindet, sind noch immer relativ große Bereiche (einige 100 Å) vorhanden, in denen sich die Einzelmomente zu Riesenmomenten addieren, die sich dann untereinander paramagnetisch (Superparamagnetismus) verhalten. Nimmt man an, daß diese Cluster in 1. Näherung gleich groß sind, so kann das Gesamtmoment in diesem Bereich knapp oberhalb  $T_C$  als  $\mu_{\text{gesamt}} = \sqrt{p_{\text{Cl}}(\mu_{\text{Cl}})^2 + p_s(\mu_s)^2}$  beschrieben werden ( $p_{\text{Cl}}$ ... Prozentsatz an Clustern,  $\mu_{\text{Cl}}$ ... Clustermoment,  $p_s$ ... Prozentsatz an Einzelmomenten,  $\mu_s$ ... Einzelmoment). Da die Clustermomente quadratisch eingehen, wird das Gesamtmoment in erster Linie von der Clustergröße bestimmt. Das heißt ein Maximum von  $\chi_g$  (extrap.) bei  $T_{max} > T_C$  bedeutet ein ungefähres Gleichbleiben der Clustergröße

(Riesenmoment) und damit des Nahordnungsparameters bis etwa  $T_{max}$ . Ein Absinken der Clustergröße könnte nämlich kaum durch eine größere Zahl von kleineren Clustern kompensiert werden.

Das Ansteigen von  $T_{max} - T_C$  mit steigendem Austausch erklärt sich durch eine Stabilisierung der Cluster durch den Einbau von Fremdatomen, was auch bei der Koerzitivkraft der Fall ist.

$\chi_g(\max)$  kann zur Berechnung der Clustergröße herangezogen werden. Dazu sind außerdem noch folgende Annahmen notwendig: Wie bereits erwähnt, denkt man sich sämtliche Momente im Cluster zu einem Riesenmoment addiert; dieses soll nun im Zentrum der idealisiert als Kugel gedachten Cluster lokalisiert sein. Dann ergeben sich zwischen diesen Riesenmomenten große Abstände und damit schwache Wechselwirkungen, vereinfachend nehmen wir an  $\Theta_p = 0$ . Die Cluster folgen dann einem Curiegesetz und

$$\mu_{ges.} = 2,83 \sqrt{C}, \quad \chi(\max) = \frac{C}{T_{max}}$$

Wird weiters angenommen, daß alle Co-Momente bei  $T_{max}$  in Clustern sitzen (wegen der ang. Kugelgestalt nicht möglich) und ein Co-Atom  $1 \mu_B$  beiträgt, so ergibt sich:

$$\mu_{ges.} = \sqrt{n},$$

da das Clustermoment quadratisch mit Anzahl der Atome wächst und der Prozentsatz an Clustern mit Anzahl von Atomen in Clustern fällt. Folgende Clustergrößen errechnen sich bei  $T_{max}$ :

$\text{Co}_2\text{TiSi} \dots 28$  Co-At.,  $\text{Co}_2\text{TiGe} \dots 242$  Co-At.,  $\text{Co}_2\text{TiSn} \dots 546$  Co-Atome.

Neben diesen Berechnungen [weitere könnten aus der Form der  $\chi_g$  (extrap.) gegen  $T$ -Kurven möglich sein] läßt sich die interessante Parallelität zwischen dem Verlauf der  $\chi_g(\max)$  und  $M_S(0)$ -Werte aus der Mittlerstellung des Nahordnungsbereichs zwischen der Fernordnung unterhalb  $T_C$  und dem reinen Paramagnetismus in einiger Entfernung oberhalb davon ( $> \Theta_p$ ) verstehen. In den Clustern herrschen etwa dieselben Verhältnisse wie unterhalb  $T_C$ , nur über sehr kleine Bereiche. Es bleibt daher auch eine eventuelle Antiparallelstellung einzelner Momente (Ferrimagnetismus) im Wesentlichen erhalten. Der Verlauf beider Größen gegen die Zusammensetzung ist daher ähnlich. Im rein paramagnetischen Zustand hingegen wird das Gesamtmoment durch  $\mu_{ges.} = \sqrt{p_1(\mu_1)^2 + p_2(\mu_2)^2 + \dots}$  beschrieben und steigt oder fällt mit der Anzahl (Vergrößerung, Verkleinerung) der Momente (keine Antiparallelstellung möglich die das gemessene Moment verkleinert). Der Verlauf der  $\chi_g(\max) - T$ -Kurve oberhalb  $T_{max}$  ist demjenigen eines Paramagneten ähnlich (Superparamagnetismus).

Der Verlauf der normierten Magnetisierungskurve der Reihe  $\text{Co}_2\text{TiY}$  ( $Y = \text{Si, Ge, Sn}$ ) zeigt, daß der Haupteinfluß auf die ferro(ferri)-magnetische Wechselwirkung von den Hauptgruppenmetallen kommt. Da ein Parameter der die Wechselwirkung (Ww) in den *Heusler*-Legierungen gut beschreibenden  $RKKY$  Ww. die Leitungselektronenkonzentration (Wellenvektor der Fermikugel der Leitungselektronen) ist und die anderen Parameter (Abstand der magn. Atome und deren Moment) sich nicht stark ändern, ist das naheliegend. Dementsprechend weisen die Magnetisierungskurven in der Reihe  $\text{Co}_2\text{XSn}$  ( $X = \text{Ti, Zr, Hf}$ ) nur geringe Unterschiede auf (Abb. 4a, b).

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung wird für die Bereitstellung der magnetischen Waage SUS 10 gedankt.

### Literatur

- <sup>1</sup> R. Sobczak und H. Bittner, Rev. Chim. Miner. **1969**, 983.
- <sup>2</sup> M. N. Deschizeaux und G. Develey, J. Phys. (Paris) **32**, 319 (1971).
- <sup>3</sup> D. H. Chaplin, Phys. Lett. **A 46**, 55 (1973).
- <sup>4</sup> R. Sobczak, Mh. Chem. **107**, 977 (1976).
- <sup>5</sup> R. Sobczak, Mh. Chem. **108**, 1265 (1977).
- <sup>6</sup> R. Sobczak, Mh. Chem. **109**, 455 (1978).