

Magnetische Messungen an Heusler-Phasen $(\text{Co}, T)_2XY$ mit besonderer Berücksichtigung des Nahordnungsbereichs

$(T = \text{Cr}, \text{V}, \text{Ti}; X = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Mn}; Y = \text{Ge}, \text{Sn})$

Rudolf Sobczak

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

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

Magnetic Measurements on Heusler Alloys $(\text{Co}, T)_2XY$ with special treatment of the short range order region $(T = \text{Cr}, \text{V}, \text{Ti}; X = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Mn}; Y = \text{Ge}, \text{Sn})$

Field and temperature dependence of the magnetic susceptibility of Heusler alloys have been measured. Special emphasis is laid to the short range order region above (around) the Curie points. In this connection new magnetic data (T_{max} and χ_g (max)) are introduced. With very few exceptions the ferro(ferri)-magnetism is weakened by substituting cobalt with chromium, vanadium and titanium. The results can be explained by a partially antiferromagnetic ordering of the magnetic atoms and influences of the environment (tetrahedral or octahedral) on the magnetic moments.

(Keywords: Ferrimagnetism; Heusler alloys; Short range order)

Einleitung

Als Fortsetzung der Arbeiten über Heusler-Phasen $(\text{Co}, \text{Ni})_2XY$, $(\text{Co}, \text{Fe})_2XY$ und $(\text{Co}, \text{Mn})_2XY$ wurden durch Co/Cr, V, Ti-Austausch weitere Phasen dieses Typs hergestellt. Wie in den anderen Systemen wird der Ferro(ferri)magnetismus mit zunehmendem Austausch (mit ganz wenigen Ausnahmen) geschwächt. Außerdem spielt die Polarisierung der die RKKY-Wechselwirkung vermittelnden Leitungselektronen eine zunehmende Rolle.

Die Beschreibung der experimentellen Technik und der Methoden zur Bestimmung der neuen Kenndaten T_{max} und χ_g (max) findet sich in früheren Arbeiten^{1,2}.

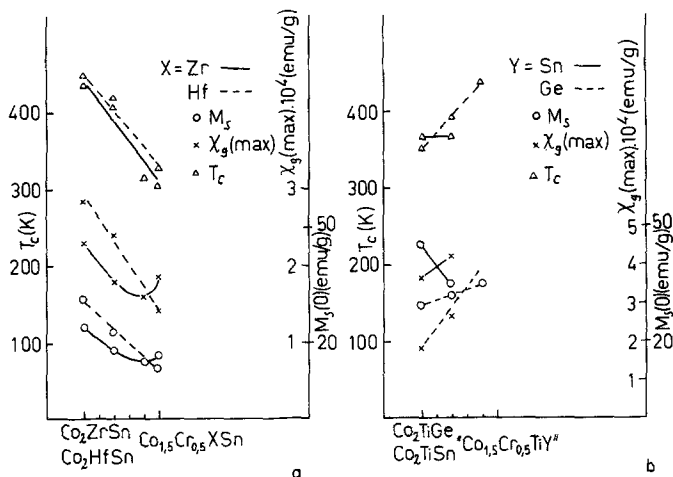


Abb. 1 a, b

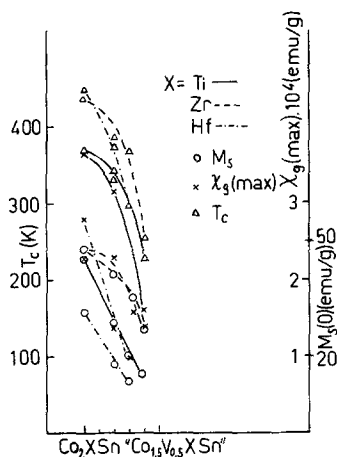


Abb. 2

Experimentelle Daten

Der Co/Cr-Austausch ist in den meisten Systemen bis etwa $\text{Co}_{1,5}\text{Cr}_{0,5}\text{XY}$ möglich. Mit Ausnahme der Systeme $(\text{Co,Cr})_2\text{ZrSn}$ und $(\text{Co,Cr})_2\text{TiGe}$ fallen in allen Fällen M_S , $\chi_g(\text{max})$ und T_C mit steigendem Co/Cr-Austausch ab. Bei $(\text{Co,Cr})_2\text{ZrSn}$ weisen M_S und $\chi_g(\text{max})$ ein Minimum auf, bei $(\text{Co,Cr})_2\text{TiGe}$ steigen beide an (Abb. 1 a, b).

Der Co/V-Austausch gelingt bis auf $(\text{Co,V})_2\text{HfSn}$ in allen Systemen bis $\text{Co}_{1,6}\text{V}_{0,4}\text{XSn}$. In allen Fällen fallen M_S , $\chi_g(\text{max})$ und T_C mit zunehmendem Co/V-Austausch ab (Abb. 2).

Der Co/Ti-Austausch gelingt hingegen nur bei $(\text{Co,Ti})_2\text{MnSn}$ und $(\text{Co,Ti})_2\text{TiSn}$ bis $\text{Co}_{1,6}\text{Ti}_{0,4}\text{XSn}$, bei $(\text{Co,Ti})_2\text{ZrSn}$ bis $\text{Co}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{ZrSn}$ und bei $(\text{Co,Ti})_2\text{HfSn}$ bis $\text{Co}_{1,7}\text{Ti}_{0,3}\text{HfSn}$. M_S , $\chi_g(\text{max})$ und T_C verhalten sich wie im System $(\text{Co,V})_2\text{XSn}$ (Abb. 3).

Wie in einer anderen Arbeit besonders hervorgehoben, wächst auch hier $T_{\text{max}} - T_C$ mit steigendem Austausch irgendeines Übergangsmetalls in fast allen Fällen an. Der Anstieg ist allerdings weniger ausgeprägt wie dort. Auch hier wie in der früheren Arbeit stellen sämtliche Systeme $(\text{Co,T})_2\text{ZrSn}$ eine Ausnahme dar. Allen Systemen gemeinsam ist der ähnliche Verlauf von M_S und $\chi_g(\text{max})$. Zwischen den mit $M_S(0)$ und T_C normierten Magnetisierungskurven zeigen sich in allen Systemen nur geringfügige Unterschiede (Abb. 4 a, b, c).

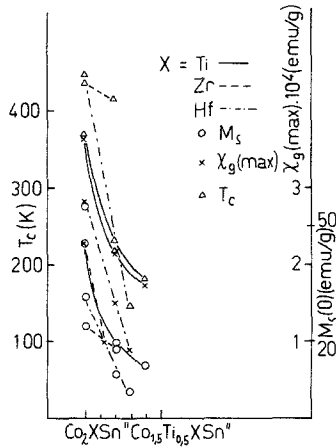


Abb. 3

Diskussion

Da in allen Phasen, die Mn enthalten, dessen Moment dominiert, haben sich die entsprechenden Systeme von den anderen ab und werden gemeinsam besprochen.

Mit der durch zahlreiche Untersuchungen (auch Neutronenbeugung)³ gerechtfertigten Annahme von $\mu_{\text{ferro}}(\text{Mn}) = 4 \mu_B$ lässt sich das Absinken der Magnetisierung, das in allen Systemen auftritt, nur durch eine Antiparallelstellung der neu eingebauten Atome (Momente) verstehen. Mit der Annahme, daß alle Cr-Momente antiparallel eingebaut werden und $\mu_f(\text{Co}) = 0,75 \mu_B$ (aus der Magnetisierung von Co_2MnSn berechnet) und $\mu_f(\text{Cr}) = 3 \mu_B$, ergeben sich folgende Magnetisierungswerte (in emu/g):

$$\begin{array}{l} \text{Co}_{1,8}\text{Cr}_{0,2}\text{MnSn} \quad M_S(0) \text{ (ber.)} = 91 \\ \quad \quad \quad \quad \quad M_S(0) \text{ (gem.)} = 89 \\ \text{Co}_{1,5}\text{Cr}_{0,5}\text{MnSn} \quad M_S(0) \text{ (ber.)} = 70 \\ \quad \quad \quad \quad \quad M_S(0) \text{ (gem.)} = 63 \end{array}$$

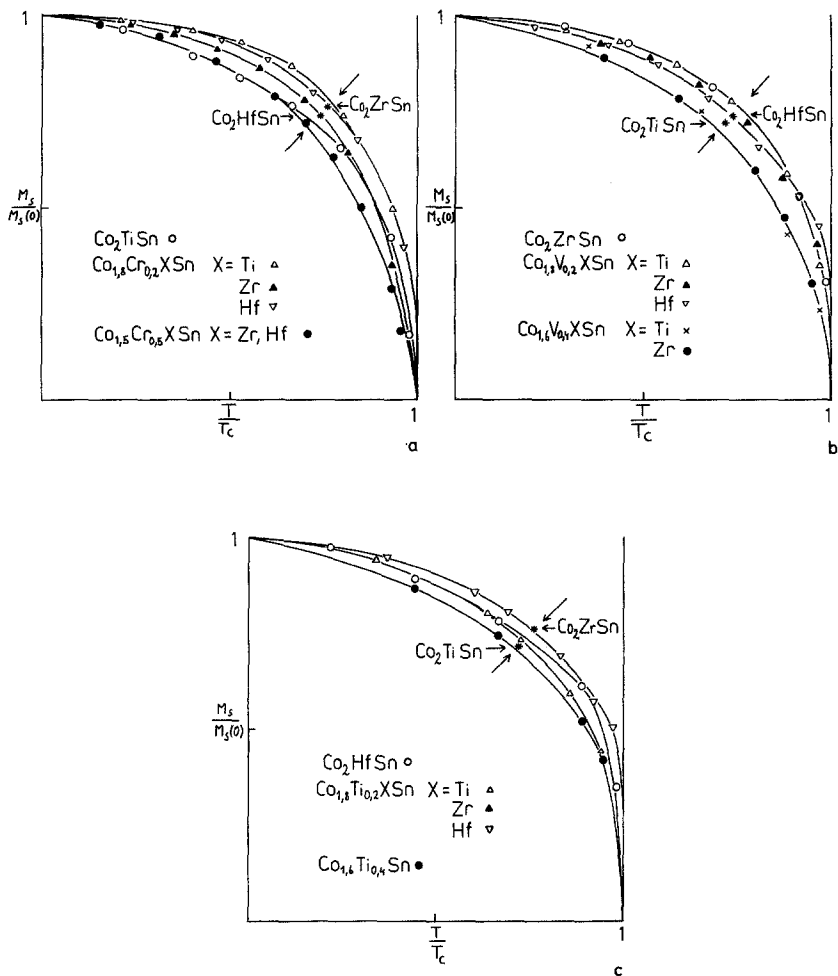


Abb. 4 a—c

Das Moment, der die Co-Atome ersetzenden Cr-Atome, sollte auch das paramagnetische Gesamtmoment erhöhen, da aber nur wenig Cr eingebaut wird und sich das Gesamtmoment nach

$$\mu_{\text{Formel}} = \sqrt{p_{\text{Co}}(\mu_{\text{Co}})^2 + p_{\text{Cr}}(\mu_{\text{Cr}})^2 + p_{\text{Mn}}(\mu_{\text{Mn}})^2} \quad p \dots \text{Prozente}$$

berechnet, ist die Vergrößerung nur klein ($\sim 10\%$) und liegt innerhalb der Fehlergrenzen der Messung (etwa gleichbleibendes Gesamtmoment).

Mit der Annahme daß die Momente der V-Atome und auch eines Teiles der Co-Atome (mit den V-Atomen in einem Untergitter)

antiparallel zu den Mn-Momenten eingebaut werden [Momente wie oben $\mu_f(V) = 2\mu_B$], ergeben sich folgende Magnetisierungswerte:

$\text{Co}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{MnSn}$	$M_S(0)$ (ber.) = 72
	$M_S(0)$ (gem.) = 76
$\text{Co}_{1,6}\text{V}_{0,4}\text{MnSn}$	$M_S(0)$ (ber.) = 68
	$M_S(0)$ (gem.) = 68

Daß das paramagnetische Moment etwa gleich bleibt, läßt sich nach dem oben Gesagten verstehen.

Mit ähnlichen Annahmen wie im System $(\text{Co,V})_2\text{MnSn}$, ergibt sich bei den Phasen $(\text{Co,Ti})_2\text{MnSn}$ zwar qualitativ das richtige Verhalten, quantitativ weichen die berechneten Werte von den gemessenen erheblich ab (in erster Linie $\text{Co}_{1,6}\text{Ti}_{0,4}\text{MnSn}$). Eine gewisse Mn/Ti-Unordnung könnte dafür verantwortlich sein (antiparalleler Einbau der viel größeren Mn-Momente an Ti-Plätzen und umgekehrt).

$\text{Co}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{MnSn}$ (keine Mn/Ti-Unordnung)	$M_S(0)$ (ber.) = 76
	$M_S(0)$ (gem.) = 74
$\text{Co}_{1,6}\text{Ti}_{0,4}\text{MnSn}$ (10% der Mn durch Ti ers.)	$M_S(0)$ (ber.) 64
	$M_S(0)$ (gem.) = 61

Einen weiteren Hinweis für eine gewisse Mn/Ti-Unordnung liefert das Absinken des paramagnetischen Moments/Formel. Da der Mn-Anteil in allen Phasen derselbe ist, ergibt sich eine Verkleinerung nur dann wenn Mn teilweise Tetraederplätze besetzt. Auf den Tetraederplätzen tritt infolge von Kovalenzen mit den umgebenden Sn-Atomen eine Verkleinerung des Mn-Moments ein.

Das auch qualitativ [Ansteigen von $M_S(0)$, χ_g (max) und T_C] ganz andere Verhalten des $(\text{Co,Cr})_2\text{TiGe}$ -Systems hängt wahrscheinlich mit dem im Vergleich zu $(\text{Co,Ti})_2\text{TiSn}$ viel kleineren Gitterparameter zusammen (Co_2TiGe : 5,83 Å, Co_2TiSn : 6,06 Å). Aus Co_2TiGe berechnet sich für Co ein μ_f von 0,62 μ_B . Aus diesem Wert berechnet sich für das ganze System $\mu_f(\text{Cr}) = 1,2\mu_B$. Das läßt sich durch eine „low spin“-Anordnung von an Tetraederplätzen eingebauten Cr^{3+} -Ionen verstehen. Da die kleinere Gitterkonstante eine größere Aufspaltung zwischen den $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} auf der einen und den d_{z^2} , d_{xz} , d_{yz} Termen auf der anderen Seite hervorruft, ist diese Annahme plausibel. Das paramagnetische Moment sollte schwach ansteigen, was von den Messungen wiedergegeben wird.

Aus der ungefähren Konstanz des paramagnetischen Moments/Formel in den Systemen $(\text{Co,Cr})_2\text{XSn}$ ($X = \text{Ti,Zr,Hf}$) ergibt sich, daß die Cr-Atome weniger als zwei ungepaarte Spins haben müssen, entsprechendes liefern auch die ferromagnetischen Momente. [Die Werte

für Co werden jeweils aus den Randphasen unter der Annahme $\mu_f(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}) = 0$ berechnet.] In erster Linie im System $(\text{Co}, \text{Cr})_2\text{ZrSn}$ führt die Annahme eines antiparallelen Einbaus sämtlicher Cr-Atome zu sehr kleinen $\mu_f(\text{Cr})$ -Werten. Da dies im Widerspruch zu den anderen Daten steht, läßt es auf eine teilweise Cr/Ti, Zr, Hf-Unordnung schließen, wie das auch schon früher beobachtet wurde⁴. Mit der Annahme eines Cr-Moments läßt sich dann eine Verteilung der Cr-Atome auf verschiedene Untergitter berechnen. Weitere Hinweise auf eine ferrimagnetische Anordnung von Momenten liefert der Verlauf der $\frac{1}{\chi_g} - T$ -Kurven.

Neben einer Geraden bei hohen Temperaturen gibt es einen hyperbolischen Kurventeil (*Neél*-Hyperbel) oberhalb Θ_p , der sich aus der Verschiedenheit der Wechselwirkungen ergibt. Daraus ergeben sich zwei *Curie-Weiss*-Gesetze mit verschiedenen Θ_p -Werten ($+\Theta_p$ für ferrom. Ww., $-\Theta_p$ für antiferrom. Ww.).

Mit denselben Annahmen wie oben berechnen sich folgende Werte in den Systemen $(\text{Co}, \text{V})_2\text{XSn}$ und $(\text{Co}, \text{Ti})_2\text{XSn}$:

$$\begin{array}{rcl}
 & \text{Ti} & \sim 3 \mu_B \\
 (\text{Co}, \text{V})_2\text{XSn} \quad X = \text{Zr} & \mu_f(\text{V}) = & < 1 \mu_B \\
 & \text{Hf} & \sim 3,5 \mu_B \\
 & \text{Ti} & 3-5 \mu_B \\
 (\text{Co}, \text{Ti})_2\text{XSn} \quad X = \text{Zr} & \mu_f(\text{Ti}) = & < 1 \mu_B \\
 & \text{Hf} & \sim 6 \mu_B
 \end{array}$$

Da V^{3+} höchstens zwei und Ti^{3+} höchstens einen (wenn überhaupt) ungepaarten Spin zum Gesamtmoment (antiparallel) beitragen (in Wirklichkeit ist der Beitrag wegen der Kovalenzen mit den umgebenden Sn-Atomen kleiner), erscheint dieses Resultat merkwürdig. Durch massive Unordnung könnten diese Werte zwar rechnerisch ohne weiteres verbessert werden, doch erscheint eine derartig große Unordnung eher unwahrscheinlich. Im Falle $(\text{Co}, \text{Ti})_2\text{TiSn}$ würde sie nichts ändern, da hier Ti-Atome gegen Ti-Atome ersetzt werden (gerade hier sind die Diskrepanzen besonders groß: $3-5 \mu_B$ gegenüber $1 \mu_B$ für Ti^{3+}). Vergleicht man die Magnetisierungswerte entsprech. Phasen (gleiche x -Werte) $\text{Co}_{2-x}\text{T}_x\text{XSn}$ in der Reihe von $T = \text{Cr}$ über V zu Ti, so zeigt sich, daß diese abnehmen. Da die ferro(ferri)magn. Wechselwirkung in den *Heusler*-Legierungen in erster Linie eine indirekte *RKKY* Ww. ist, spielt die Polarisation von Leitungselektronen als Übermittler der Ww. eine große Rolle. Bei den Systemen mit starken lokalisierten Momenten (Mn und auch noch Cr) wurde dieser Anteil nicht besonders berücksichtigt (er bewegte sich vielleicht in der Größenordnung von 10%). Mit der Abnahme des lokalisierten Anteils

zum Gesamtmoment wird der Anteil der polarisierten Leitungselektronen immer größer. (Falls das aus den Randphasen berechnete Moment für Co eine Summe von lokalisierten und polarisierten Anteilen darstellt, müßte für eine Berechnung lokalisierter Momente kleinere Werte eingesetzt werden.) Die Abweichung der für V^{3+} und Ti^{3+} erwarteten Momente nimmt daher zu. Aus den obigen Überlegungen wird auch die sonst unverständliche Abnahme des paramagnetischen Moments pro Formeleinheit (20—30%) verständlich. Es sollte zumindest im Falle $(Co,V)_2XSn$ sogar zunehmen. Die polarisierten Leitungselektronen, die bei V und Ti einen wesentlichen Anteil zur Magnetisierung liefern, tragen im paramagnetischen Bereich nur zum Pauliparamagnetismus bei, der nur als eine sehr kleine Korrektur zum Curie—Weiss-Verhalten (bei starken Paramagneten wie hier) in Erscheinung tritt.

Das Anwachsen von $T_{max} - T_C$ und die Parallelität im Verlauf von $M_S(0)$ und $\chi_g(\max)$ wurden in einer früheren Arbeit ausführlich besprochen und werden wie dort erklärt².

Das abweichende Verhalten der Systeme $(Co,T)_2ZrSn$ in einigen Belangen [Kurvenverlauf $T_{max} - T_C$, Gitterparameter, $\mu_f(Co)$] ist nicht ganz unerwartet. Bereits in den Randphasen weisen $M_S(0)$ und $\chi_g(\max)$ bei Co_2ZrSn ein Minimum auf (in der Reihe von Co_2TiSn über Co_2ZrSn zu Co_2HfSn). Sogar reines Zr fällt etwas aus der Reihe Ti—Zr—Hf heraus (Atomvolumen, kovalenter Radius).

Zusammenfassung

Während sich im Falle der $(Co,Cr)_2XY$ -Phasen noch zahlreiche Parallelen zum System $(Co,Mn)_2XY$ ergeben, und sich die Resultate weitgehend ähnlich beschreiben lassen, zeigt sich in Richtung schwächer werdender lokalisierter Momente (Co/V- und Co/Ti-Austausch) der wachsende Einfluß der in der $RKKY$ Ww. wichtigen Leitungselektronen. Messungen im paramagnetischen und ferromagn. Bereich stützen diesen Befund. Der Verlauf der neuen magnet. Kenndaten T_{max} (bzw. $T_{max} - T_C$) und $\chi_g(\max)$ entspricht früheren Überlegungen.

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

Literatur

- 1 R. Sobczak, Mh. Chem. **107**, 977 (1976).
- 2 R. Sobczak, in Vorbereitung.
- 3 P. J. Webster, Contemp. Phys. **10**, 559 (1969).
- 4 R. Sobczak, Mh. Chem., im Druck.